

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND
Keemia Instituut
Analüütilise keemia õppetool

Krete Saak
**RODE ALTAR LÄHIVAATES: KAHE SKULPTUURI
VÄRVIUURINGUD**
Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendajad: Teadur Signe Vahur, PhD
Prof. Ivo Leito, PhD

Tartu 2017

Sisukord

KASUTATUD LÜHENDID	4
MÕISTED	4
1. SISSEJUHATUS.....	5
2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE	6
2.1. Tallinna Niguliste kiriku peaaltar.....	6
2.1.1. Uuritavate pühakute skulptuurid	6
2.1.2. Projekt „Rode altar lähivaates“	6
2.2. Värvid.....	8
2.2.1. Pigmentid.....	8
2.2.2. Sideained	8
2.2.3. Täiteained	9
2.3. Infrapunaspektroskoopia	9
2.3.1 Infrapunaspektroskoopia üldiseloostus	9
2.3.2. FT-IR spektromeeter	10
2.3.3 ATR-FT-IR spektroskoopia	11
2.3.4 ATR-FT-IR mikrospektromeeter	11
2.3.5 Värvide komponentide IR spektroskoopilised omadused	12
2.4 SEM-EDS.....	12
3. EKSPERIMENTAALNE OSA.....	13
3.1 Analüüsitavad proovid	13
3.2 Värviproovide mikroskoopilised uuringud	13
3.3 Proovide analüüs ATR-FT-IR spektromeetriga	14
3.4 Proovide analüüs ATR-FT-IR mikrospektromeetriga.....	14
3.4 Proovide analüüs SEM-EDS-iga.....	15
3.5 Skulptuuridest 3D mudelite loomine ja nendel tulemuste esitamine	15

4. TULEMUSED JA ARUTELU.....	17
4.1 Tundmatu pühaku skulptuuri C-2 uurimistulemused.....	17
4.1.1 Värviproovide ülesehitus.....	17
4.1.2 Värviproovide keemilise koostise analüüsitulemused	19
4.2 Tundmatu pühaku skulptuuri C-5 uurimistulemused.....	27
4.2.1 Värviproovide ülesehitus.....	27
4.2.2 Värviproovide keemilise koostise uuringu tulemused	29
4.3 Kahe skulptuuri värviuuringute tulemuste kokkuvõte ja nende võrdlus.....	34
5. KOKKUVÕTE.....	37
6. SUMMARY	38
7. KASUTATUD KIRJANDUS	39
8. LISAD	41

KASUTATUD LÜHENDID

ATR (*Attenuated Total Reflectance*) – Nõrgendatud täielik sisepeegeldus

DLaTGS –L-alaniiniga dopeeritud deutereeritud triglütüsiinsulfaat

DTGS – Deutereeritud triglütüsiinsulfaat

EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) –Energiadispersiivne röntgenspektroskoopia

FT (*Fourier Transform*) – Fourier' teisendus

IR (*Infrared*) – Infrapuna

MALDI (*Matrix-assisted laser desorption/ionization*) – abimaatriksiga laserdesorptsioon-ionisatsioon

MS – Massispektromeetria

MCT – Elavhõbe-kaadmium-telluriid

PVA – polüvinüülatsetaat

SEM (*Scanning Electron Microscopy*) – Skaneeriv elektronmikroskoopia

XRF - röntgenfluorestsents

MÕISTED

Estri-tüüpi ainete all mõeldakse selliseid aineid, mis sisaldavad esterrühma, mis anna IR spektris neeldumise lainearvude vahemikus $1750\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$. Estrite hulka kuuluvad näiteks õlid, paljud vaigud, vahade mitmed komponendid, mitmed polümeerid (nt PVA, polüester jne). Kuna segude spektrites on nende ainete teised olulised neeldumismaksimumid lainearvude vahemikus $1300\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ sageli kattunud teiste materjalide neeldumismaksimumidega, siis ei ole enamasti võimalik kindlalt määrata, millise estri-tüüpi ainega on tegemist.

1. SISSEJUHATUS

Kunstiteoste uurimisel on keemilistel analüüsidel väga tähtis roll. Need annavad informatsiooni kunstniku poolt kasutatud materjalide ja tehnikate kohta ning võivad paljastada ka hilisemad ülemaalingud, mis on kindlasti huvipakkuvad kunstiajaloolastele, kuna võimaldavad avardada uuritava teose ajalugu. Saadud tulemused on kasulikud konservaatoritele, mis aitavad neil valida sobivaid konserveerimisvahendeid ja objektide säilitamistingimusi.

Aastatel 2013-2016 osales Analüütilise keemia õppetooli kultuuriväärtuste töögrupp Eesti Kunstimuuseumi algatatud suurprojektis „Rode altar lähivaates“, mis keskendus 15. sajandil Hermen Rode töökojas valmistatud Niguliste kiriku peaaltari konserveerimisele, aga ka kunstiajaloolistele ning materjalitehnilistele uuringutele. Niguliste kiriku peaaltar on üks paremini säilinud hiliskeskaegseid Põhja-Saksa altareid Euroopas.

Käesolevas bakalaureusetöös viidi läbi kahe peaaltarilt pärit skulptuuri (C-2 ja C-5) põhjalikud materjaliuuringud. Tegemist on hilisemal ajajärgul peaaltarile lisatud tundmatute pühakute skulptuuridega, mida kunstiajaloolased usuvad stiililiselt kuuluvat 17. või 18. sajandisse, kuid dendrokronoloogiline analüüs näitab puidu vanuseks 16. sajandit. Bakalaureusetöö uurimisobjektideks valiti need skulptuurid sellepärast, et neid ei ole varem analüüsitud ning puuduvad materjalitehnilised andmed.

Eelnevast lähtudes on bakalaureusetöö eesmärgiks teostada tundmatute pühakute skulptuuride põhjalikud materjaliuuringud, et leida vastused järgmistele küsimustele:

- Mis ajajärgul on skulptuurid valmistatud?
- Milliseid materjale on kasutatud skulptuuride valmistamisel?
- Kas neil skulptuuridel on ülemaalinguid?
- Kuidas dokumenteerida ja visualiseerida saadud tulemusi?

Materjaliuuringuteks võeti C-2 skulptuurilt 7 proovi ja C-5 skulptuurilt 8 proovi. Analüüsid viidi läbi optilise mikroskoobiga, ATR-FT-IR spektromeetriga, ATR-FT-IR mikrospektromeetriga ja SEM-EDS meetodiga.

Bakalaureusetöös saadud tulemused on kantud skulptuuridest loodud 3D mudelitele, mis on Interneti kaudu vabalt kättesaadavad nii kunstiajaloolastele, konservaatoritele, konserveerimisalase õppetöö läbiviijatele kui ka lihtsalt huvilistele.

2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

2.1. Tallinna Niguliste kiriku peaaltar

Tallinna Niguliste kiriku peaaltar on üks oma aja suurimaid (avatult kõrgus 3,5 m ning laius 6 m) ja paremini säilinud hiliskeskajaeid Põhja-Saksa altariretaableid Euroopas [1].

Altar telliti 1478. aastal Lübecki meistri ja maalija Hermen Rode töökojast. Tallinnasse jõudis kappaltar 1481. aastal. [1, 2]

Kappaltar on kahe tiivapaariga ning toetub predellale. Seetõttu on sellel kolm võimalikku asendit. Argipäevaseks asendiks on kappaltar suletud kujul (vt Lisas 1 Foto 1). Vasakpoolisel välistiival kujutatakse kolme olulisimat neitsist pühakut ning nende jalge ees on Suurgildi ühenduse embleem. Parempoolisel välistiival on näha kolme meespühakut ning nende jalge ees on Mustpeade vennaskonna embleem. Altari poolavatud asendis kujutatakse kahel vasakpoolisel tiival stseene püha Nikolause legendidest ning kahel parempoolisel tiival stseene püha Marseille' Viktori legendidest (vt Lisas 1 Foto 2). Kappaltari avatud ehk kõige pidulikumas asendis saab näha kahte rida kullatud ja värvitud pühakuskulptsuure (vt Lisas 1 Foto 3). Altaril on 33 suurt figuuri, mille vahele on piilaritele paigutatud 29 (algselt 36) väikest figuuri. Lisaks asub avatud predella korpuses 8 poolfiguuri. [1]

2.1.1. Uuritavate pühakute skulptuurid

Käesolevas töös uuritakse Niguliste kiriku peaaltari kahte predellas asuvat tundmatu pühaku skulptuuri. Dokumenteerimisel anti skulptuuridele numbrid C-2 ja C-5. Mõlemad skulptuurid on lisatud hilisemal ajal. Kunstiajaloolased usuvad skulptuuride stiili järgi, et need on tehtud 17. või 18. sajandil. Kuid TÜ Loodusgeograafia ja maastikuökoloogia õppetooli dotsendi Alar Läänelai poolt tehtud dendrokronoloogiline analüüs näitas, et puit pärineb 16. sajandist. [2] Dendrokronoloogiline uuring viidi läbi uurides poolfiguuri C-5 talda. Kõige hilisem aastarõngas tallal on kasvanud 1520. aastal. See aga ei ole kindlasti kasutatud tammepuu kõige hilisem aastarõngas, kuna skulptuuri keskosa on tallast laiem. Skulptuuri valmistamisel on maltspuit eemaldatud ning uuringul on eeldatud, et lülipuitu on maha tahutud võimalikult vähe. Arvestades, et läänemeremaades kasvavatel tammedel on maltspuidu aastarõngaid 95% juhtudest 6-19, siis saab väita, et skulptuuri C-5 valmistamiseks tarvitatud tammepuu on langetatud pärast 1526. aastat. [3]

2.1.2. Projekt „Rode altar lähivaates“

2013. aastal alustas Eesti Kunstimuuseum projektiga „Rode altar lähivaates“. Projekti eesmärgiks oli peaaltari konserveerimine ning kunstiajaloolise teabe kõrvale materjalipõhise informatsioonikogumi loomine. [4]

Altari konserveerimistöödega alustas 1975. aastal Moskva Üleliidulise Restaureerimise Teadusliku Uurimise Instituut. Tööde käigus viidi läbi ka materjaluuringud, kuid kahjuks jõudis Eestisse saadud tulemustest vaid väike osa. Restaureerimistööd lõppesid 1990. aastate alguses seoses Eesti taasiseseisvumisega. Tööde tulemusel said restaureeritud kappaltari tiivad ning umbes pooled suurtest pühakuskulptuuridest. [2]

Projekti „Rode altar lähivaates“ eesmärgiks oli lõpule viia skulptuuride konserveerimistööd ja sellega kaasnesid veel põhjalikud tehnilised uuringud. [4] Projekti raames on läbi viidud mitmeid teadusuuringud [4]. Röntgenograafiliste uuringute tulemusena saadi pilt kappalitari osade ja figuuride sisestruktuurist, lähi-infrapuna fotograafia abil toodi nähtavale maalide alusjoonised ning RTI (*Reflectance Transformation Imaging*) ehk külvalgustusfotograafia meetod andis informatsiooni kujude ja maalipindade pinnamuutuste kohta [5]. Altari maalitahvlitelt ning skulptuuridelt on võetud üle 100 pisikese proovitüki, mille keemilised analüüsid viidi läbi Tartu Ülikooli analüütilise keemia õppetooli ja geoloogia osakonna laborites, et selgitada välja kasutatud pigmendid ja sideained ning uurida, mis ulatuses ja millal on skulptuurid üle maalitud [6]. Teadusuuringute ja nende tulemuste kohta saab rohkem infot raamatust „RODE altar lähivaates“ [2].

Lisaks on läbi viidud neli erinevatel teemadel õpituba, osaletud „Teadlaste öö“ programmis ja populaarteaduslikus saates „Teaduspalavik“ ning loodud kaks kooliprogrammi. Projektis toimuvat ning selle arengut jagati avalikkusega filmilõikude ja blogi kaudu ning välja töötati veebirakendus, mis tutvustab teadusuuringute tulemusi ning esitleb neid atraktiivselt avalikkusele. [4]

Projekti raames tegid suuremahulist koostööd erinevate valdkondade teadlased järgmistest asutustest: Eesti Kunstimuuseum, Eesti Kunstiakadeemia, Tartu Ülikool, Eesti Vabaõhumuuseumi konserveerimis- ja digiteerimiskeskus Kanut ja Archaeovision R&D. Lisaks aitasid uuringutega Eesti Maksu- ja Tolliamet (röntgenuuringud) ning Eesti Keskkonnauuringute Keskus (portatiivse-XRF-iga uuringud). [4]

Projekt on saanud mitmeid auhindu: 2015. a Eesti teaduse populariseerimise riikliku auhinna kategoorias „Tegevused/tegevuste sarjad teaduse ja tehnoloogia populariseerimisel“ [7], Muuseumirott Aasta 2016 teadusauhind ürituste kategoorias [8] ja 2017. aasta Loov Euroopa ja Europa Nostra muinsuskaitseauhinna teadusuuringute kategoorias [9].

2016. aastaga projekt küll lõppes, kuid uurimis- ja konserveerimistööd jätkuvad ning plaanis on avaldada teadusartikleid altari uuringute kohta.

2.2. Värvid

Värv koosneb pigmendist, mis on segatud sideainega [10]. Sinna lisatakse ka täiteaineid, mis muudavad värvi omadusi (näiteks kuluvus) ning alandavad selle hinda [11].

2.2.1. Pigmentid

Pigment on peeneteraline materjal, mis segatakse sideainega värvi saamiseks. See ei lahustu sideaines, vaid moodustab dispersse süsteemi. Looduslikud pigmentid on mineraalse, taimse või loomse päritoluga. [11,12]

Kuna pigmentid koosnevad erinevatest keemilistest ainetest, siis on ka nende omadused küllaltki erinevad. Põhilised anorgaanilised pigmentid on metallide oksiidid, sulfaadid, karbonaadid, kromaadid, sulfiidid, fosfaadid ja silikaadid. Elemente nagu süsinik, kuld ja alumiinium kasutatakse pigmentina üsnagi puhtal kujul. [11]

Pigmentid peavad olema keemiliselt võimalikult inertsed. Tähtsaim on vastupidavus valguse, õhu ning niiskuse juuresolekul. Tugev päikesevalgus võib põhjustada pigменти värvuse muutust. Protsessi kiirendavad kõrge temperatuur ning niiskus. Näiteks kiireneb valguse toimel kromaatide redutseerumine kroomoksiidiks. Kõige stabiilsemateks peetakse pigmente, mis koosnevad oksiididest. Kuna kunstnikud tihtipeale segavad erinevaid pigmente, siis tuleb jälgida ka pigmentide omavahelist sobivust. Näiteks sulfaadi segamisel vask- või pliipigmentiga võib tekkida uus pruun või must sulfaat. Pigmentid võivad olla aluselised või happelised. Raskemetallide oksiidid on üldiselt aluselised ning reageerivad õlides sisalduvate vabade rasvhapetega tekitades karboksülaate. [11]

Pigmenti kõige olulisem füüsikaline omadus on tema värvus. Materjali värvust põhjustab valguse selektiivne neeldumine. Looduslike mineraalide värvi põhjustavad kromofoorid, milleks on peamiselt raud-, titaan-, mangaan-, kroom, nikkel- või vaskioonid [13]. Pigmenti värvus sõltub ka pigmentiosakeste suurusest, kujust ja tekstuurist. Pigment peab olema peeneteraline ning ühtlane pulber, et sellest valmistatud värv oleks võimalik ühtlaselt peale kanda. Lisaks värvusele on tähtis ka pigменти murdumisnäitaja. Pigmenti kattevõime on seda suurem, mida kõrgem on pigmentiosakeste murdumisnäitaja. [11]

Enim levinud pigmentid ja nende omadused on toodud Tabelis 1 (Lisa 2).

2.2.2. Sideained

Sideaine hoiab pigmentiosakesi koos [11] ning moodustab õhukese värvikihi, kui segu kanda erinevatele pindadele. Sideaineiks sobivad ained, mis märgavad tahkeid pigmentiosakesi. Selleks peavad adhesioonijõud vedeliku ja tahkise molekulide vahel olema tugevamad kui kohesioonijõud vedeliku molekulide vahel. Peale sideaine ja pigменти segamist peab pigment

olema moodustunud segus ühtlaselt jaotunud. Kihi moodustamine toimub kas füüsikalise või keemilise muutuse tulemusena. [14,15]

Õlid on mitmeid sajandid olnud populaarseimad sideaineid [14]. Enim on kasutatud linaseemneõli, mooniõli ja pähkliõli. Kõige tähtsaim neist on linaseemneõli, mida saadakse linataime seemnetest. Tänapäeval on enim kasutusel rafineeritud linaseemneõli, mida toodetakse tööstuslikult [16]. See on aga helepruuni värvusega. Külmpressitud linaõli on heleda kollase värvusega ning seetõttu sideainena sobivam. [11]

Temperavärvides on sideaineks valguline aine (seda võib nimetada ka emulsioonvärviks). Vanasti kasutati sideainena munavalget või -kollast kui ka nende segu, tänapäeval kasutatakse kunstlikke emulsioone. Lisaks võivad temperavärvid sisaldada erinevaid lisandeid. Näiteks munaõlitempera värvid, mis sisaldavad lisaks munale ka vett ja linaõli, on olnud olulised dekoratiivmaalingute ja peenemate tisleritööde juures [13].

2.2.3. Täiteained

Täiteained on peamiselt anorgaanilised pulbrid [17]. Tegemist on odavate ainetega, mida kasutatakse värvi hinna alandamiseks ja omaduste muutmiseks (näiteks parem veekindlus, vastupidavus, kergem pealekandmine ja stabiilsus) [15]. Täiteained on inertsed, värvitud või valged ained, millel on halb kattevõime ning mille murdumisnäitaja on üldiselt alla 1,70. Täiteainetena kasutatakse näiteks baariumsulfaati (BaSO_4), kriiti (CaCO_3), kipsi ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), talki ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ja kvartsi (SiO_2). [11]

2.3. Infrapunaspektroskoopia

2.3.1 Infrapunaspektroskoopia üldiseloostus

Infrapunaspektroskoopia (IR spektroskoopia) on analüüsimeetod, mis mõõdab infrapunakiirguse neeldumisest tingitud molekuli vibratsioonienergia muutusi. [18]

Ühelt võnkumise energiatasemelt teisele liikumiseks peab molekul neelama kindla kvandi energiat. Seetõttu ergastuvad erinevate sidemete võnkumised erineva lainepikkusega (lainearvuga) kiirguskvantide mõjul. Lainepikkus, mille neeldumisel vastava keemilise sideme võnkumine ergastub, sõltub sideme tugevusest/jäikusest ning aatomite massist. Mida jäigem/tugevam on side, seda suuremal lainearvul, ning mida raskemad on aatomid, seda väiksemal lainearvul neeldumine toimub. Selle tulemusena vastab igale molekulile unikaalne IR spekter [19, 20]. Funktsionaalrühmad neelavad üldiselt IR kiirgust üsna kitsas lainearvude vahemikus, kusjuures neeldumismaksimumi täpne lainearv oleneb ülejäänud molekuli

ehitusest. IR spektri järgi saame infot, millised funktsionaalrühmad uuritavas aines sisalduvad ning milline on nende keemiline ümbrus. [17]

Analüüsimetodina on IR spektroskoopia mitmeid eeliseid. Esiteks on tegemist peaaegu universaalse meetodiga. Saab uurida tahkel, vedelal või gaasilisel kujul aineid, puhtaid aineid ja segusid, anorgaanilisi ja bioloogilisi materjale. Teiseks eeliseks on suur hulk informatsiooni, mida spektritest saab. Neeldumismaksimumide asukohtade järgi saab määrata proovis olevate molekulide struktuuri, neeldumismaksimumide intensiivsused sõltuvad molekulide kontsentratsioonidest. Spektri mõõtmine toimub üsnagi kiirelt ja lihtsalt ning ei ole väga kallis. Lisaks on tegemist tundliku meetodiga, mis väljendub sellest, et spektri saamiseks ei ole vaja suurt proovi hulka. [20, 21]

Kõikidele eelistele vaatamata, ei sobi IR spektroskoopia kõikide proovide jaoks. Suurimaks probleemiks on keeruliste segude uurimine. Mida rohkem aineid segu sisaldab, seda rohkem neeldumismaksimume spekter sisaldab ning seda ulatuslikumalt maksimumid kattuvad ja on raske (sageli võimatu) otsustada, milline maksimum millisele molekulile kuulub. Seda annab parandada segu komponentideks lahutamise teel (filtreerimine, selektiivne sadestamine, kihtide eraldamine jne). Lisaks on võimalik kasutada ka spektrite matemaatilist lahutamist. Näiteks proovi värvikihi spektrist saab lahutada segava krundi spektri. [20, 21]

2.3.2. FT-IR spektromeeter

Kõige enam kasutatakse FT-IR spektromeetrit ehk Fourier' teisendustega IR spektromeetrit. FT-IR spektromeetri põhiosad on infrapunakiirguse allikas, interferomeeter, mis sisaldab kiirelõhestit, ning detektor. [19, 21]

IR kiirguse allika peamiseks osaks on inertne tahke varras või traat, mida kuumutatakse elektriliselt temperatuurini 1500 kuni 2000 K. Põhilisteks allikateks on metallioksiidide segust Nernsti varras, ränikarbiidist Globari varras, nikroomist hõõgukuum traat ja elavhõbedast kaar. [19]

FT-IR spektromeetri südameks on interferomeeter, mis kasutab interferentsi, et muundada pidevkiirgus pulseerivaks signaaliks ehk interferogrammiks, mis sisaldab kõigi kiirgusvoos esinevate sagedustega võnkumiste superpositsiooni [19]. Interferogramm muudetakse Fourier' teisenduste abil neeldumise sõltuvuseks lainearvust. [21]

Detektori ülesandeks on muuta kiirguse intensiivsus elektriliseks signaaliks. Üheks enim kasutatavaks detektoriks on deuteeritud triglütsiinsulfaat ehk DTGS detektor, mis on püroelektriline materjal, st selle elektriline polarisatsioon sõltub temperatuurist. Temperatuuri muutudes põhjustab DTGS elektrilise impulsi, mida mõõdavad aine pinnale pandud

elektrilised kontaktid. Tegemist on kiire kuid mürarohke detektoriga ning seetõttu see ei sobi kõrgemat tundlikkust vajavate mõõtmiste jaoks. Sellistel juhtudel tuleb kasutada elavhõbe-kaadmium-telluriid (MCT) detektorit, mis on fotojuhtivusdetektor ehk IR kiirguse neeldumisel detektoris kanduvad mittejuhitavad valentsielektronid juhtivustsooni vähendades materjali takistust. Mida intensiivsem on kiirgus, seda suurem on konstantse pinge korral MCT materjali läbiva elektrivoolu tugevus. MCT detektor on 4 korda kiirem ja 10 korda madalama müratasemega kui DTGS detektor. Kuid MCT on ka tunduvalt kallim, seda ei saa kasutada madalate lainearvude juures ning seda peab jahutama vedela lämmastikuga. [21]

2.3.3 ATR-FT-IR spektroskoopia

ATR (*Attenuated Total Reflectance*) ehk nõrgendatud täielik sisepeegeldus on IR spektroskoopias kasutatav proovi ettevalmistusmeetod. Proov surutakse tihedalt vastu kõrge murdumisnäitajaga kristalli. Kui kiirgus läbib kristalli nurga all, mis on suurem kriitilisest nurgast, toimub täielik sisepeegeldus. Kui täielik sisepeegeldus toimub kristalli tahult, mis on kontaktis prooviga, siis läbib kiirgus peegelduse hetkel väikese vahemaa proovis, tingimusel, et selle murdumisnäitaja on kristalli omast madalam. Proov nõrgendab sisepeegelduvat kiirgust ning nõrgendatud kiirgus peegeldub detektorisse ja saadakse neeldumisspekter, mis on sarnane (kuid mitte identne) läbiva IR kiirgusega saadud spektriga. [18, 19, 21, 22]

ATR kristallina kasutatakse peamiselt ZnSe, germaaniumi, räni ja teemanti. Erinevatel materjalidel on erinevad murdumisnäitajad, erinev kõvadus ja keemiline püsivus ning lainearvude vahemik, milles mõõtmisi saab läbi viia. Teemant on üks parimaid kristalle kuna see võimaldab registreerida spektrit laias lainearvude vahemikus (ka madalatel lainearvudel), on keemiliselt inertne ning kannatab suurt survet. [21, 22]

ATR meetodit saab kasutada väga erinevate proovidega ning ilma keerulise ettevalmistuseta. Vedelad proovid tuleb kanda kristallile, tahked proovid (pulbrid, kiud jne) tuleb tihedalt vastu kristalli pressida. ATR meetod on kiire, lihtne ja mittedestruktiivne. [19, 21]

2.3.4 ATR-FT-IR mikrospektromeeter

IR mikrospektromeetris on optiline mikroskoop integreeritud IR spektromeetriga, et vaadelda väga väikesi proove (või suuremate heterogeensete proovide väikesi osi) ning registreerida neist IR spektreid. Optilise mikroskoobi abil saab valida, millisest proovi pinna punktist spekter mõõdetakse. Kiirguse ja aine vastasmõju seisukohast võivad IR mikrospektromeetrid töötada kolmel erineval põhimõttel – tagasipeegelduva kiirgusega, läbiva kiirgusega või ATR režiimis. Neist viimane on kõige levinum, andes võimaluse saada hea signaal-müra suhtega spektrid ja nõudes samal ajal minimaalselt proovi ettevalmistust. Tehniliselt on ATR-FT-IR

mikroskoopia enamasti realiseeritud mikro-ATR otsiku kaudu, mille saab kinnitada IR mikroskoobi objektiivile. Proov kinnitatakse liigutavale plaadile. Mõõtmiseks liigutatakse plaati kuni proov ja ATR otsik on kontaktis ning seejärel registreeritakse spekter. Töös kasutatud ATR otsikuga saab mõõta kuni 3 µm ala. Kontakti tugevust saab reguleerida arvuti abil. [18, 22] ATR-FT-IR mikrospektromeetriga saab registreerida värviproovide erinevate kihtide IR spektreid otse ristlõikelt, mis lihtsustab vahekihtide uurimist.

2.3.5 Värvide komponentide IR spektroskoopilised omadused

Levinumate pigmentidele karakteristikud neeldumised on toodud Lisas 2 Tabelis 1.

Lisas 3 on toodud linaseemneõli, polüvinüülatsetaadi (PVA) ja šellakvaigu, Lisas 4 munakollase, Lisas 5 kriidi, pliivalge ja asuriidi, Lisas 6 kaoliini, punase ookri ja kollase ookri, Lisas 7 tsinkvalge, kinaveri ja pliipunase ning Lisas 8 kipsi ATR-FT-IR spektrid ning nende interpretatsioonid.

2.4 SEM-EDS

Värviproovide elementanalüüsi peamine meetod on skaneeriva elektronmikroskoobiga ühendatud energiadiispersiivne röntgenspektromeeter. [23]

Skaneeriv elektronmikroskoop tekitab vaakumis elektronkiire, mis fokuseeritakse ja suunatakse proovile. Kohas, kus elektronkiir tabab proovi, võivad toimuda erinevad protsessid, mis on kasutatavad proovi pinna kohta info saamiseks. Proovi pinnalt tagasi hajuvad elektronid registreeritakse ning saadakse informatsioon proovi pinna topograafia kohta. Informatsioon esitatakse pildina. [23, 24] Lisaks toimub elektronkiire mõjul proovi pinnakihi (sügavus alla 10 µm) aatomite ioniseerumine sisemistest elektronkihtidest elektronide välja tõukamise kaudu. Tänu tekkivatele vakantsidele sisemistes elektronkihtides on tekkinud ioonid kõrgelt ergastatud. Need ioonid relakseeruvad sel teel, et sisekihi vakantsi täidab mõne järgmise elektronikihi elektron. Relaksatsioonil eralduv energia kiirgub röntgenkiirguse kvandina. Kiirguva kvandi energia sõltub elemendist ning igale elemendile vastab karakteristiklik kiirguskvantide energiatega komplekt. Röntgenkiirgus registreeritakse energiadiispersiivse detektoriga. Kiirguvate kvantide energiasid saab teada, mis elemendid proovis sisalduvad. Kvantide hulki mõõtes saab teada vastavate elementide hulga proovis. [23, 24]

SEM-EDS on mittedestruktiivne ja lokaalne meetod, st võimaldab analüüsida ka väga väikeseid proove ja analüüsida eraldi proovide erinevaid osi, näiteks mitmekihiliste värviproovide erinevaid kihte. Määrata saab kuni 0,1 massiprotsendise sisaldusega elemente ning saadavad tulemused aitavad määrata värvikihis sisalduvaid pigmente ja täiteaineid. [23]

3. EKSPERIMENTAALNE OSA

3.1 Analüüsitavad proovid

Analüüsitavad proovid pärinevad Tallinna Niguliste kiriku peaaltari kahelt skulptuurilt: C-2 ja C-5. Skulptuurilt C-2 võeti 7 proovi ja skulptuurilt C-5 8 proovi. Proovitükkide suurus on ligikaudu 1x1 kuni 3x2 mm. Mõlema skulptuuri alt leitud tükid kategoriseeriti vastavalt numbritega C-2_1 ja C-5_1. Neid proove antud töös ei uuritud, kuna tükkide asukohti ei olnud võimalik tuvastada ning on võimalik, et need ei pärine skulptuuridelt. Antud töös uuritavad proovid ning nende asukohad on toodu Tabelis 1. Lisas 9 Fotodel 4 ja 5 on toodud skulptuuride C-2 ja C-5 fotod koos proovivõtu asukohtadega. Detailsed pildid proovitükkide asukohtadega on toodud Lisas 10 (skulptuur C-2) ja Lisas 11 (skulptuur C-5).

Tabel 1. C-2 ja C-5 skulptuuridelt võetud proovid ja nende asukohad.

Proovi nr	Proovitüki asukoht	Proovi nr	Proovitüki asukoht
C-2_2	Kuldne rüü (küljelt)	C-5_2	Ihutoon näolt
C-2_3	Kuldne rüü (eest)	C-5_3	Sinise peakatte väliskülg
C-2_4	Ihutoon käelt	C-5_4	Sinise peakatte sisekülg
C-2_5	Rüü alumine sinine osa	C-5_5	Punane ornament rüül
C-2_6	Ihutoon kaelalt	C-5_6	Roheline mantli vooder
C-2_7	Punane raamat	C-5_7	Punane ornament rüül
C-2_8	Pruun habe	C-5_8	Kuldne mantel
		C-5_9	Ihutoon kaelalt

Konserveerimata skulptuuridelt võeti proovid enamasti juba kahjustatud kohtadest, et neid võimalikult vähe kahjustada. Samas prooviti saada proovitükikesi kõigist skulptuuri erinevatest elementidest, et tekiks täielik ülevaade skulptuuril kasutatud materjalidest.

3.2 Värviproovide mikroskoopilised uuringud

Esimesena viidi läbi mikroskoopilised uuringud ning proovitükkide dokumenteerimine.

Alustuseks uuriti proovi Olympus SZX7 ringvalgustusega optilise mikroskoobiga (suurendus kuni 56x) ja märgiti üles nähtavate kihtide arv ning proovikihtide värv. Järgnevalt tehti Leica M165 FC külvalgustusega stereomikroskoobiga (suurendus kuni 120x) värviproovidest nii pealt kui alt fotod koos mõõteskaalaga.

Proovide kiht-kihilise ülesehituse uurimiseks tehti proovitükkidest ristlõikeklotsid. Selleks kasutati Technovit 2000 LC polümeeri (ühekomponentne mono- ja difunktsionaalne metakrülaat). Silikoonvorm täideti poolenisti polümeeriga ning asetati viieks minutiks Technotray CU polümerisatsiooniparaati, kus toimus sinise valguse toimel polümeriseerumine. Seejärel asetati polümeerikihi ühte äärde sirge servaga proovitükk ning teise serva paber proovi koodiga. Vorm täideti tervenisti polümeeriga ning asetati

polümerisastiooniaparaati 30 minutiks. Peale klotsi valmimist, lihviti ja poleeriti seda MetaServ 250/Vector Power Head poleerimismasinaga ning ränikarbiidist lihvimispaberitega, et eemaldada värvikihtidelt polümeerikiht. Lihvimiseks kasutati P400 (35µm) ja P1200 (15 µm) ning poleerimiseks P4000 (5 µm) lihvimispabereid. Seejärel pildistati proovide ristlõikeid Leica M165 FC stereomikroskoobiga.

Ristlõikelihvi ei tehtud proovist C-5_2 proovi väikese koguse tõttu.

3.3 Proovide analüüs ATR-FT-IR spektromeetriga

Proovitükkide kõigilt värvikihtidelt registreeriti IR spektrid kasutades Nicolet 6700 FT-IR spektromeetrit koos Smart Orbit ATR-mikroanalüsaatoriga (optiliseks materjaliks CsI, Vectra Aluminum interferomeeter ning DLaTGS detektor). Selleks eraldati värvikihid teineteisest mikroskoobi all, kasutades skalpelli ja näpitsaid. Proovi uuritav külge asetati vastu spektromeetri kristalli ning suruti kristalli vastu. Kasutatav raskus jäi vahemikku 0,5 kuni 3 kg. Jõudu rakendati samal ajal spektrit intensiivsust jälgides. Enamikel juhtudel kasutati keskmisest suuremat raskust, kuna proovi väikesest hulgast tingituna ei olnud väiksema raskusega võimalik vajalikku intensiivsust saavutada. Mõõtmised viidi läbi lainearvude vahemikus 225–4000 cm⁻¹ ning skanneerimiste arvuga 256. Suur skanneerimiste arv oli vajalik, et vähendada proovi väikesest hulgast tulenevat müra.

Saadud spektrit töödeldi Thermo Electron's OMNIC 9 programmis. Spektrilt eemaldati niiskuse ja CO₂ neeldumised. Spektrite interpreteerimine toimus peamiselt mõõdetud spektri võrdlemisel referentsspektritega. Referentsspektrid saadi Tartu Ülikooli Keemia Instituudi Analüütilise keemia õppetooli erinevate materjalide ATR-FT-IR spektrite andmebaasist [25].

Osade proovi spektrite uurimisel kasutati ka spektrite lahutamist. Selleks vajalikud proovi spektritega sarnase intensiivsusega IR spektrid mõõdeti kasutades referentsainet kriit, mis on pärit firmast Tempera OY. Lisas 21 on toodud kaks näidet proovide krundikihtidest kriidi lahutamisel saadud IR spektritest.

Kokku mõõdeti 81 spektrit, millest töösse valiti 44 spektrit. Spektrite valikult arvestati seda, et spekter oleks olemas igalt kihilt ning vaadati spektri intensiivsust ning piikide lahutuvust.

Proovi C-5_3 tumedat kihti uuriti MALDI-FT-ICR-MS meetodil, et kinnitada IR spektri uurimisel tekkinud kahtluseid sideaine osas. Mõõtmise viis läbi Tartu Ülikooli Analüütilise keemia õppetooli teadur Signe Vahur. Antud meetodit selles töös pikemalt ei käsitleta.

3.4 Proovide analüüs ATR-FT-IR mikrospektromeetriga

Proovitükkide ristlõikelihvidelt mõõdeti IR spektrid kasutades Thermo Nicolet iN10 MX integreeritud FT-IR mikroskoopi. Mõõtmised viidi läbi ATR režiimis ning kasutati ATR

otsikut (*SlideOnMicroTip Ge* ATR kristall, otsiku laius 5 μm). Ristlõikelihvid kinnitati tugevalt kahepoolse teibi abil liikuva lava külge. Mõõdeti lainearvude vahemikus 4000–600 cm^{-1} ning skanneeringute arvuga 64.

Lisaks punktmõõtmistele viidi läbi ka erinevas stiilis *mappinguid* ehk proovi kaardistamisi. Kaardistamisel kasutati samu parameetreid.

Kokku mõõdeti ristlõikelihvidelt 40 üksikut spektrit ja 25 kaardistust. Mõõtmisel prooviti saada spekter igalt värvikihilt, kuid kahjuks segas paljudelt kihtidelt spektri saamist polümeerikiht või ristlõikeliht niikumine surve rakendamisel. Polümeerikihi ära lihvimist raskendas proovi väike kogus ning liigne lihvimine võis viia proovi ära lihvimiseni. Proovi C-2_8 ristlõikelt ei saadud spektreid just seetõttu, et proov lihviti ära. Nendel kahel põhjusel ei saadud selle meetodiga paljudest värvikihtidest kasutatavat infrapunaspektrit. Kuna ATR-FT-IR spektromeetriga analüüsimisel saadi IR spektrid kõigist värvikihtidest, siis mikroskoobiga saadud spektreid käsitletakse töös vaid spektromeetriga saadud tulemuste kinnitamiseks.

Lisas 31 on toodud neli ATR-FT-IR mikrospektromeetriga mõõdetud IR spektrit.

3.4 Proovide analüüs SEM-EDS-iga

Värviproovide kõikide kihtide elementanalüüs viidi läbi SEM-EDS-iga. Selleks valiti proovitükk, millel olid kõik kihid nähtavad, ning asetati see kahepoolse teibi abil mõõtmisalusele. Analüüs viidi läbi Zeiss EVO MA 15 skanneeriva elektronmikroskoobiga (SEM), mis on ühendatud Oxford X-MAX energiadiispersiivse spektromeetriga (EDS). Pildistamiseks kasutati tagasihajunud elektroni detektorit (BSD). Proove analüüsiti madalvaakumis, mistõttu puudus vajadus neid eelnevalt juhtiva materjaliga katta. Kasutatav mõõtmispinge oli 20 keV.

SEM-iga uuriti proovide topograafiat ning tehti neist pildid olenevalt proovist suurendusega vahemikus 100x–1250x. EDS spektreid registreeriti ja töödeldi programmiga Aztec. Programmis sai valida uuritava punkti või ala, mille EDS spekter registreeriti. Lisaks oli võimalik luua *mappingut* ehk kaardistust kogu proovi elementkoostisest.

Proovidelt mõõdeti kokku 282 EDS spektrit ning igast proovist tehti kaks kaardistust. Töösse valiti iga proovikihi kohta üks EDS spekter. Spektri valikul vaadati mõõtmiseks võetud ala suurust, elementide hulka ning nende hinnangulist massiprotsente.

3.5 Skulptuuridest 3D mudelite loomine ja nendel tulemuste esitamine

3D mudelite loomisel kasutati fotogramm-meetrilist meetodit, mille käigus tehti erinevate nurkade alt mõlemast skulptuurist vastavalt 117 fotot (skulptuur C-2) ja 103 fotot (skulptuur C-5). Pildistamisel kasutati täiskaader peegelkaamerat Nikon d610. Fotodele tehti

kvaliteedikontroll ja valge balanssi seadistus. Parima võimaliku tulemuse saavutamiseks välditi igasuguseid muid pilditöötlusviise.

Korrektset kujutist töödeldi fotogramm-meetria tarkvaraga Agisoft PhotoScan. Andmetöötlamise käigus tuvastati fotodel asuvad siduspunktid, protsessiti punktipilv, valmistati traat-ja pinnamudel ning lõpuks lisati 3D pinnamudelile tekstuur. Veebis esitamiseks kasutati Sketchfab keskkonda, milleks valmistati eraldi MeshLab tarkvaraga lihtsustatud geomeetriaga 3D mudel, millele kanti kõrge resolutsiooniga tekstuur. Annotatsioonid on 3D mudelitele lisatud Sketchfab keskkonnas. Joonistel 1 ja 2 on toodud ekraanivaade 3D mudeldamisest ning kaamerate asukohtadest. Pildistas, 3D mudelite valmistamiseks vajaliku andmetöötluse teostas ning veebilahenduse valmistas Eesti Kunstiakadeemia doktorant Andres Uueni.



Joonis 1. Skulptuuri C-2 ekraanivaade 3D mudeldamisest ning kaamerate positsioonidest.



Joonis 2. Skulptuuri C-5 ekraanivaade 3D mudeldamisest ning kaamerate positsioonidest.

4. TULEMUSED JA ARUTELU

4.1 Tundmatu pühaku skulptuuri C-2 uurimistulemused

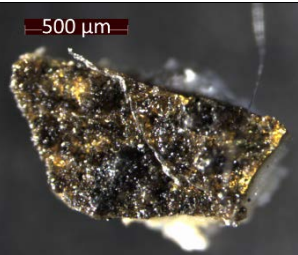
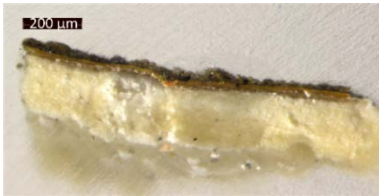
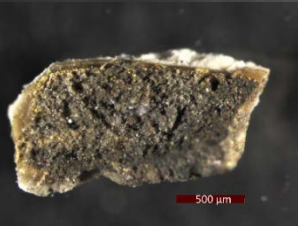

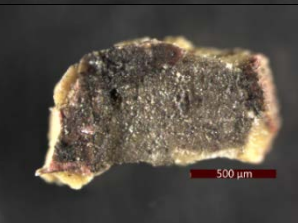
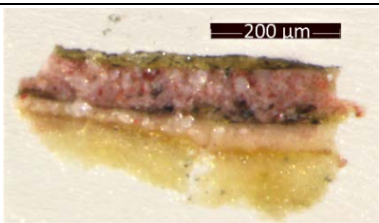
Järgnevas peatükides on toodud skulptuuri C-2 värvuuringute tulemused. Tulemusi kokkuvõttev tabel on Lisas 12.


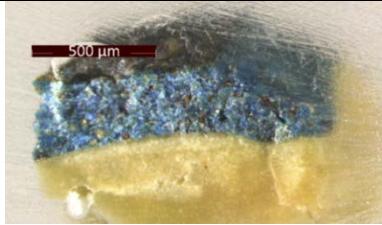
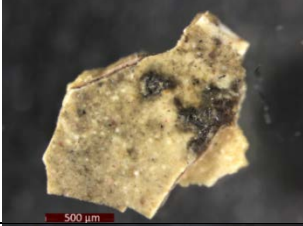
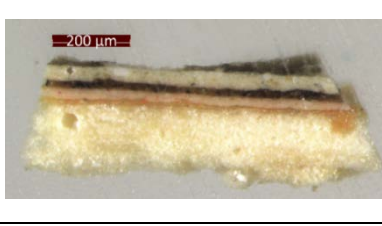

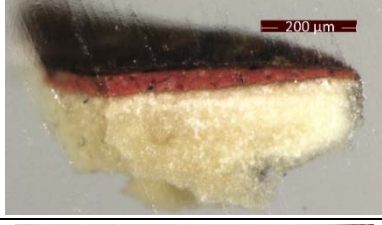


4.1.1 Värviproovide ülesehitus

Skulptuuri C-2 uuringuid alustati värviproovide mikroskoopilise analüüsiga, mille tulemusel saadi informatsiooni proovi pinnastruktuurist, suurusest, pindmistes kihtides toimunud muutustest (näiteks määrdumine ja tumenemine) ja kihilisest ülesehitusest. Igast proovist valmistati ristlõikelihv kihilise ülesehituse täpsustamiseks. Ristlõikelihvide mikroskoopilisel uuringul määrati skulptuuri värvikihtide arv, järjestus, ligikaudne paksus ning uuriti ülemaalingu esinemise võimalust.

Tabelis 2 on toodud skulptuuri C-2 kõikide värviproovide mikroskoobipildid, mis on tehtud pealtvaates ja nende ristlõigetelt ning värvikihtide kiht-kihilise ülesehituse kirjeldused.

Tabel 2. Skulptuuri C-2 värviproovide ülesehitus (kihtide lugemist alustatakse alt üles – kiht 1 on alumine kiht).

Proovi nr	Proovi foto pealtvaates	Proovi ristlõike foto	Proovi ristlõike kirjeldus
C-2_2			4 – mustuse kiht 3 – kollakiht 2 – kollane boolusekiht 1 – krundikiht
C-2_3			4 – mustuse kiht 3 – kollakiht 2 – kollane boolusekiht 1 – krundikiht
C-2_4			5 – mustuse või laki kiht 4 – tumeroosa kiht (3 – tume kiht?) 2 – heleroosa kiht 1 – krundikiht

C-2_5			3 – must kiht 2 – sinine kiht 1 – krundikiht
C-2_6			4 – valge kiht 3 – tume kiht 2 – heleroosa kiht 1 – krundikiht
C-2_7			3 – mustuse ja lakikiht 2 – punane kiht 1 – krundikiht
C-2_8			<ul style="list-style-type: none"> • pruun kiht • valge kiht • pruunikaskollane alumine kiht

Skulptuurilt C-2 võetud proovidel tuvastati kolm kuni neli kihti. Üldistatult on skulptuuri ülesehitus järgmine: (0) puit, (1) paks valge krundikiht, (1a) kullakihiiga proovidel on selle kihi all kollane boolusekiht, (2) (originaal)värvikiht, (3) ülemaaling (ei esine kogu skulptuuril), (4) pealmine (katte)kiht ja/või mustuse kiht. Sellele ülesehitusele ei allu näolt ja habemelt võetud värviproovid.

Vaadates skulptuuri C-2 ja sellelt võetud värviproovide mikroskoobipilte, on näha, et skulptuur on aja jooksul kattunud suure hulga mustusega. Mustust on tunduvalt vähem näol ja habemel.

Skulptuuri eri osade kihiline ülesehitus annab informatsiooni skulptuuri ajaloo kohta. Kuldselt rüült võetud proovidel C-2_2 ja C-2_3 on kullakihi all kollane boolusekiht, mille eesmärgiks oli kullalehe tugev kinnitamine skulptuurile ning see võimaldab lehe hilisemat poleerimist. Kullakihi peal ei ole rohkem värvikihte, mis näitab, et skulptuuri rüüd ei ole üle värvitud. Skulptuuri alaosal võetud proovi C-2_5 sinist kihti katab tume kiht, mis võib olla kas ülemaaling või aja jooksul tumenenud ja määrdunud lakikiht. Sarnane on olukord raamatult võetud prooviga C-2_7, kus punane kiht on kaetud musta kihiga. Käelt võetud proovil C-2_4 on krundi peal kaks roosat värvikihti, pealmine neist on tumedam. Sellest võib järeldada, et

skulptuuri käsi on mingil ajaperioodil tumedamaks üle värvitud. Näolt võetud proov C-2_6 aga erineb tunduvalt käelt võetud proovist. Krundikihi peal on kolm lisakihti: alumine heleroosa originaalvärvikiht, pruun vahekiht ning valge pealiskiht. Tõenäoliselt on nägu hilisemalt värvitud valgeks. Habemelt võetud proov C-2_8 kahjuks ei anna kogu informatsiooni habeme värvikihtide kohta, kuna see ei sisalda krundikihti. Seetõttu ei saa kindlalt teada, mitu kihti on skulptuuri habemeosal.

4.1.2 Värviproovide keemilise koostise analüüsitulemused

Skulptuuri C-2 värviuuringute tulemuste esitamisel vaadeldakse koos ühest skulptuuri piirkonnast (rüü, raamat jne) võetud proove. Skulptuuri krundikihti vaadatakse peatükis 4.1.2.7.

Värviuuringuid kokkuvõttev tabel asub Lisas 12, kus on toodud ATR-FT-IR spektrite ning SEM-EDS spektrite detailsed interpretatsioonid. Lisas 13 on toodud skulptuuri C-2 proovide erinevate kihtide IR spektrid.

4.1.2.1 Kuldne rüü

Skulptuuri C-2 kuldsest rüüst võeti kaks proovi C-2_2 ja C-2_3 (IR spektrid asuvad Lisas 13 Joonistel 7 ja 8). Kuna proovid on ülesehituselt samasugused, siis käsitletakse nende tulemusi koos. Mõlemat proovi katab mustusekiht, mis võis mõjutada värvikihtidelt saadud tulemusi.

Kullakiht

Vastavalt SEM-EDS spektri andmetele (C-2_2 spekter Lisas 14) on kuldse rüü pealmiseks kihiks hõbedaleht, mis on kaetud õhukese kullakihtiga. Seejuures õhuke kuldne kiht sisaldab nii puhast kulda kui ka hõbedat. Kullaga kaetud hõbedalehti kasutati raha kokkuhoidmiseks.

Kollane boolusekiht

Kuldse lehe kinnitamiseks kanti selle alla kollane boolusekiht, mis sisaldab pigmendina kollast ookrit ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ + silikaadid). Sellele viitab SEM-EDS spekter, mis sisaldab elemente Fe, O ja Si ning teisi muldpigmentidele omaseid elemente. IR spektrid sisaldavad silikaatidele kuuluvaid Si-O asümmeetrilisi valentsvõnkumisi lainearvude vahemikus 1100-900 cm^{-1} ja Si-O deformatsioonvõnkumisi lainearvude vahemikus 800-400 cm^{-1} (vt lisaks kaoliini ja kollase ookri IR spektreid Lisas 6). Kollase kihi IR spektrid sisaldavad veel kaltsiumkarbonaadile (CaCO_3) omaseid neeldumisi lainearvudel 1450-1390 cm^{-1} (C-O valentsvõnkumine), u 874 cm^{-1} (C-O *out-of-plane* deformatsioonvõnkumine) ja u 712 cm^{-1} (C-O *in-plane* deformatsioonvõnkumine), mis viitab kriidi või kaltsiidi kasutamisele täiteainena. SEM-EDS spekter kinnitab CaCO_3 kasutust, sisaldades elemente Ca, C ja O. SEM-EDS spekter sisaldab ka pliile iseloomulikke maksimume, mis viitab sellele, et

täiteainetena võidi kasutada ka pliivalget ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$). Proovi C-2_2 IR spektris on neeldumisi lainearvudel 681 cm^{-1} ja 353 cm^{-1} , mis võivad kuuluda pliivalge C-O valentsvõnkumisele ja Pb-O võnkumisele.

Sideainena on kollases kihis kasutatud valgulist ainet. Sellele viitavad proovi C-2_3 kollase kihi IR spektris neeldumised 1627 cm^{-1} (amiid I) ja 1543 cm^{-1} (amiid II) (vt Lisas 4 munakollase IR spektrit ja selle interpretatsiooni). Valgulisele ainele viitab ka neeldumine lainearvul 3072 cm^{-1} (amiidse N-H sideme valentsvõnkumine). Proovi C-2_2 IR spektris on estri-tüüpi ainele viitav C=O valentsvõnkumine lainearvul 1732 cm^{-1} , mis võib kuuluda näiteks õlile või konserveerimismaterjalile PVA. Polüvinüülatsetaat on 20. saj avastatud levinud liimaine, mida kasutatakse laialdaselt erinevate materjalide korral. PVA liimi võidi kasutada skulptuuril 1970ndatel alustatud altari konserveerimistööde käigus.

Proovi C-2_3 ATR-FT-IR mikrospektromeetriga mõõdetud IR spekter (Lisa 22 Joonis 30 ülemine spekter) kinnitab silikaatide, CaCO_3 ja valgulise aine kasutust.

Uuringutest saab järeldada, et kullakihi all olev kollane boolusekiht sisaldab pigmendina kollast ookrit, täiteainetena tõenäoliselt kriiti ja pliivalget ning valgulist sideainet. Sideainena kasutati arvatavasti loomset liimi, mis pigmendi ja täiteainetega segatuna moodustab hea nakkuvusega ja elastse aluskihi kullatud hõbedalehele ning võimaldab kulla poleerimist [6].

4.1.2.2 Ihutoon kätel

Käelt võeti üks proov C-2_4 (IR spektrid on toodud Lisas 13 Joonisel 9). Ihutoone kätel ja kaela vaadatakse eraldi, kuna nende ülesehitus on vägagi erinev. Värvikihte katab mustusekiht, mida eraldi ei vaadata.

Tumeroosa kiht

Käe pealne värvikiht on tumeroosa. Kihile annavad värvuse punane ooker ja pliivalge. Punasele ookrile (Fe_2O_3 + silikaadid) viitavad silikaatidele omased Si-O valentsvõnkumised lainearvude vahemikus $1100\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ ja Si-O deformatsioonvõnkumised lainearvude vahemikus $550\text{--}300\text{ cm}^{-1}$, mis kattuvad hematiidile kuuluvate Fe-O võnkumistega. IR spektris on näha ka pliivalgele ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) iseloomulikke neeldumisi: lainearvudel 3539 cm^{-1} , $1450\text{--}1390\text{ cm}^{-1}$ ja 679 cm^{-1} (pliivalge IR spektri täpsem interpretatsioon on toodud Lisas 5 Tabelis 4). Mõlema pigmendi esinemist kinnitab SEM-EDS spekter, mis muuhulgas sisaldab elementide Fe, O, Si, Pb ja C signaale. Välistada ei saa võimalust, et värvikiht sisaldab ka pliipunast. IR spektris pliipunasele vastavad neeldumised puuduvad.

Täiteainena kasutati värvis kaltsiumkarbonaati. IR spektris on näha CaCO_3 omaseid valents- ja deformatsioonvõnkumisi ning SEM-EDS spekter sisaldab elementidele Ca, C ja O vastavaid signaale. Sideaineteks on tumeroosas värvikihis mingi valguline ja ka estri-tüüpi

aine. IR spektris on näha valgulisele ainele kuuluvaid amiid I ja amiid II võnkumisi ning estri-tüüpi ainele viitavaid C=O valentsvõnkumisi lainearvudel 1732 ja 1705 cm^{-1} .

Pliivalge, CaCO_3 , valgulise aine ja estri-tüüpi aine sisaldust värvis kinnitab ka ATR-FT-IR mikrospektromeetriga mõõtmistel saadud IR spekter (proovi C-2_4 spekter Lisas 22 Joonisel 30).

Tumeroosa värvikihi puhul on tõenäoliselt tegu õli-temperavärviga (valgulise ja estri-tüüpi sideaine segu). Tumeroosa värv on tõenäoliselt saadud punase ookri ja pliivalge kokkusegamisel, juures on veel kriiti ja välistada ei saa ka pliipunase olemasolu. Tegemist on tõenäoliselt hilisema ülemaalinguga, kuna tumeroosa värvikihi all on sarnase paksusega heleroosa värvikiht.

Heleroosa kiht

Skulptuuri käsi oli algselt heleroosat värvi. Värvis kasutati pigmentidena pliivalget ning tõenäoliselt pliipunast. Pliivalgele viitavad IR spektris C-O võnkumised lainearvudel 1450-1390 cm^{-1} , 1045 cm^{-1} ja 678 cm^{-1} ning O-H valentsvõnkumine lainearvul 3539 cm^{-1} . SEM-EDS spekter kinnitab antud pigmentide kasutust, kuna spektris on näha elementidele Pb, C ja O vastavaid signaale. Spekter välistab teiste punaste pigmentide kasutuse.

Täiteainena kasutati kriiti, millele viitavad IR spektris neeldumised lainearvudel 1450-1390 cm^{-1} ja 873 cm^{-1} ning SEM-EDS spektris sisalduv kaltsium. Lisaks on IR spektris ka silikaatidele viitavaid neeldumisi (1100-950 cm^{-1} , 540 cm^{-1} ja 472 cm^{-1}), kuid SEM-EDS spektris silikaatidele vastavad elemendid puuduvad. Tõenäoliselt on heleroosa kihi IR spektri mõõtmisel sattunud juurde alumise krundikihi purukesi, mis annavad analüüsitava proovi IR spektrisse lisaneeldumisi. Spektri mõõdeti proovitükilt, mille mõõdetaval küljel oli heleroosa kiht ning teisel küljel krundikiht. Surve rakendamisel proovile võis krundipuru sattuda kristallile.

Heleroosa värvikihi IR spektris tuvastati valgulisele ainele (amiid I ja amiid II) ja tõenäoliselt ka estri-tüüpi ainele (C=O valentsvõnkumine) iseloomulikke neeldumisi, mis kuuluvad värvi sideainele.

Uuringutest selgus, et heleroosa värvikiht on arvatavasti õli-temperavärv. Pigmendina on värvis kasutatud pliivalget ja tõenäoliselt roosa tooni saamiseks pliipunast ning täiteainena on kasutatud kriiti või kaltsiiti. Uuringutest selgus, et algse heleroosa värvi koostis erineb pealmisest tumeroosast, sisaldades roosa tooni saamisel punase ookri asemel pliipunast. Pliivalget ja pliipunast on pigmentidena kasutatud antiikajast kuni tänapäevani. Pliivalge kasutus vähenes 19. sajandil, kui peamiseks valgeks pigmendiks sai tsinkvalge.

4.1.2.3 Ihutoon kaelal ja näol

Skulptuuri C-2 näo ihutoonilt on võetud üks proov (C-2_6) kaelalt. Proovi C-2_6 IR spektrid on toodud Lisas 13 Joonisel 11 ning SEM-EDS kaardistus Lisas 15. Uuritav piirkond on väga huvipakkuv kuna nägu erineb silmnähtavalt käest ning seda katab vähem mustust.

Valge kiht

Näo pealmise kihi valge värv on saanud oma värvuse mitmest pigmendist. SEM-EDS spekter sisaldab elemente, mis viitavad tsinkvalge (ZnO), tinavalge (SnO_2), pliivalge, kaltsiumkarbonaadi ja kipsi kasutusele. IR spektris on näha ZnO omast laia neeldumist lainearvude $400\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ vahemikus. Pliivalge kasutust kinnitavad C-O võnkumised lainearvudel $1450\text{--}1390\text{ cm}^{-1}$ ja 681 cm^{-1} . IR spektris on näha CaCO_3 vastavaid C-O valents- ja deformatsioonvõnkumisi ning kipsile vastavaid S-O valents- ja deformatsioonvõnkumisi lainearvudel $1100\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$, 668 cm^{-1} ja 604 cm^{-1} . Lisaks on IR ja SEM-EDS spektrites silikaatidele vastavaid piike, mida kasutati arvatavasti täiteainena. Sideainena on värvikihis kasutatud estri-tüüpi ainet, tõenäoliselt õli. IR spektris on estri-tüüpi ainetele vastav C=O valentsvõnkumine lainearvul 1737 cm^{-1} , alifaatsete C-H sidemete valentsvõnkumised lainearvudel 2923 ja 2853 cm^{-1} ning -CH=CH- *cis* C-H *out-of-plane* deformatsioonvõnkumine lainearvul 721 cm^{-1} .

Valge ülemaaling on tõenäoliselt tehtud õlivärviga 19. sajandil või hiljem. Uuringutest selgus, et õlivärvis on kasutatud mitmeid erinevaid valgeid pigmente ja täiteaineid: tsinkvalge, tinavalge, pliivalge, CaCO_3 ja kips. Lisaks on kasutatud ka silikaate. Tsinkvalget hakati pigmendina kasutama alles 19. sajandil. Tsinkvalget, tinavalget ja savi sisaldava värvi retsepti kirjutas Tingry 1804. aastal [26,27]. Saadud värv oli päriljas ning hea vastupidavusega.

Tume kiht

Tume vahekiht koosneb tõenäoliselt orgaaniliselt ainest. Oletus tuleneb SEM-EDS spektrist, kus on süsiniku massiprotsent 74,1 %. Ka SEM-EDS kaardistus ja pilt näitavad, et vahekiht on tumedam (ei sisalda raskeid elemente) ning süsiniku hulk vahekihis on suurem, kui ülejäänud proovis. Tume kiht on väga tugevalt seotud valge ja heleroosa kihiga ning seetõttu oli selle eraldamine IR spektri mõõtmiseks väga keeruline. IR spektris on näha silikaatidele, kriidile ja pliivalgele viitavaid neeldumisi, mis tõenäoliselt tulenevad kihtide halvast eraldamisest. SEM-EDS spekter sisaldab väikesel määral elemente Ca, Pb ja Zn (1,5-1,1%). Seega kiht võib vähesel määral sisaldada kaltsiiti, pliivalget ja tsinkvalget. Tegu võib olla ka proovi lõikamisel tekkinud mustusega. Orgaanilistest ainetest sisaldab proov valgulist ja estri-tüüpi aineid (vt värvuuringuid kokkuvõtvat tabelit Lisas 12).

Tumeda kihi puhul on tõenäoliselt tegu kas originaalvärvile kantud lakikihiga või ülemaalingu alla kantud kihiga. Arvestades sarnasusi näo ja habeme ülesehituses, saab teha järelduse, et kaelalt võetud proovi pruun vahekiht on sama habemelt võetud proovi alumise kihiga (vt peatükist 4.1.2.4 alumist kihti).

Heleroosa kiht

Kaela originaalvärv on heleroosa nagu ka käte puhul. Proovi C-2_6 IR ja SEM-EDS spektrid viivad samade järeldusteni, mis on tehtud käe heleroosa kihi puhul (vt peatüki 4.1.2.2 alt heleroosat kihti). Heleroosa originaalvärv on tõenäoliselt õli-temperavärv. Värv on kasutatud pigmentidena pliivalget ja arvatavasti ka pliipunast ning täiteaineteks on kaltsiumkarbonaat.

4.1.2.4 Habe

Habemelt võeti üks proov (C-2_8). Proovi C-2_8 IR spektrid on toodud Lisas 13 Joonisel 13 ning SEM-EDS spektrid pruunilt ja valgelt kihilt ning proovitüki kaardistus Lisas 16.

Habeme proovi kihtide järjestuse määramisele aitas lisaks mikroskoopilistele uuringutele kaasa ka EDS kaardistus. Vaadates Zn, Fe ja Mn jaotumist proovis on näha, et Zn sisaldav kiht on Fe ja Mn sisaldava kihi all. Seega tsinkvalget sisaldav kiht on umbrat sisaldava kihi all. EDS kaardistuselt on näha, et proovi alumine kiht sisaldab peamiselt süsinikku mitte kaltsiumit. Seega ei ole alumise kihi puhul tegemist krundikihiga ning proovivõtul ei ole saadud kätte kõiki kihte.

Pruun kiht

Habeme pealmine kiht on pruun värv, mille valmistamisel on kasutatud pigmenti umbra. Sellele viitab SEM-EDS spekter, mis sisaldab elemente Fe, O, Mn ja Si. IR spektris on näha muldpigmentidele omaseid Si-O võnkumisi lainearvude vahemikes $1100-950\text{ cm}^{-1}$ ja $800-400\text{ cm}^{-1}$ ning võimalikke götiidile omaseid O-H deformatsioonvõnkumisi lainearvudel 899 cm^{-1} ja 796 cm^{-1} [28]. IR spektris on näha tsinkvalgele omast laia neeldumist lainearvude vahemikus $400-300\text{ cm}^{-1}$. Ka SEM-EDS spekter viitab väikese hulga tsinkvalge sisaldusele värvikihis. Täiteaineks on kaltsiumkarbonaat, millele viitavad IR spektris C-O valents- ja deformatsioonvõnkumised ning SEM-EDS spektris elementidele Ca, C ja O vastavad signaalid. Sideaineks on estri-tüüpi aine. IR spektris viitavad sellele samad võnkumised, mis on toodud välja peatükis 4.1.2.3 valge kihi juures.

Habeme pruun värvikiht on tõenäoliselt õlivärv. Värv sisaldab pigmente umbra, tsinkvalge ja täiteainet kaltsiit või kriit. Kuna värvikiht asub tsinkvalget sisaldava valge kihi peal, on tegu 19. sajandil või hiljem tehtud ülemaalinguga. Umbrat on kasutatud pruuni pigmendina juba

antiikajast saadik. Umbra koostis ning värvus sõltuvad pigmendi kaevanduspaigast. Kõige ilusama ja parim Umbra pärineb Küprosel [27].

Valge kiht

Habeme valge kihi koostis on sama, mis kaela valgel kihi (v.a kipsi sisaldus, mis kaela puhul võis tuleneda aja jooksul kogunenud mustusest) (vt peatüki 4.1.2.3). Valge värvikiht on tõenäoliselt õlivärv, mis sisaldab tsinkvalget, tinavalget, pliivalget, kaltsiumkarbonaati ning silikaate. Kuna selle värvikihi ja kaela valge värvikihi tulemused ühtivad, võib järeldada, et kogu nägu ja kael koos habeme piirkonnaga värviti 19. sajandil või hiljem üle valge värviga ning selle kihi peale maaliti pruuni värviga habe.

Pruunikaskollane läbipaistev alumine kiht

Alumise kihi puhul ei ole tegemist krundikihiga. Kiht on kergelt läikiv ning läbipaistev, mis viitab, et tegu võib olla lakikihiga. SEM-EDS kaardistust vaadates on näha, et alumine kiht ei sisalda suurel hulgal kaltsiumit (nagu näiteks kaelalt võetud proovi krunt, kaardistus Lisas 15) vaid süsinikku. Süsiniku orienteeruv massiprotsent kihis on 66,6%, mis viitab, et tegu on peamiselt orgaanilise ainega.

IR spektris on näha mitmeid estri-tüüpi ainele viitavaid neeldumisi. Lähemal vaatlusel, allikate uurimisel ning referentsspektriga võrdlusel on näha, et tegu on šellaki vaiguga. Spekter sisaldab alifaatse C-H sideme valentsvõnkumisi lainearvudel 2923 ja 2853 cm^{-1} , C=O valentsvõnkumist lainearvul 1705 cm^{-1} , C-C valentsvõnkumist lainearvul 1635 cm^{-1} , C-H deformatsioonvõnkumisi lainearvudel 1460, 1410 ja 1377 cm^{-1} ning C-O a C-O-C valentsvõnkumisi lainearvudel 1232, 1167, 1112, 949 ja 933 cm^{-1} . Võrreldes antud lainearve kirjanduses [29] toodud šellakile ning teistele kunstis kasutatavatele estri-tüüpi ja valgulistele ainetele omaste IR neeldumistega, jõuti tulemusele, et tegu on šellaki vaiguga. Spektris on üle poolte šellakile omaste neeldumiste ning referentsspektriga võrdluses on näha, et piikide kujud ja suhtelised intensiivsused on väga sarnased (vt Lisas 3 pleegitatud šellakvaigu IR spektrit ja selle interpretatsiooni).

Seega uuringutulemuste põhjal võib järeldada, et habemelt võetud proovi alumine kiht on peamiselt šellakvaik. Tõenäoliselt on tegu kas originaalkihti katva lakikihiga või konserveerimisvahendiga. Näolt võetud proov sisaldab samuti valge värvikihi all orgaanilise aine kihti. Tõenäoliselt on antud kihid sama koostisega.

4.1.2.5 Rüü sinine allosa

Skulptuuri siniselt alaosal uurimiseks analüüsiti proovi C-2_5. Proovi C-2_5 IR spektrid on toodud Lisas 13 Joonisel 10. Proov on kaetud ühtlase tumeda kihiga, mille all on sinine värvikiht.

Tume kiht

Tumeda kihi puhul on tõenäoliselt tegu värvikihiga. Kiht on paks ja ühtlane, mis viidab värvikihile. Tõenäoliselt on pigmendiks süsinikul põhinev pigment, näiteks süsi. SEM-EDS spektris on näha elemente Pb, O ja C mis viitab pliivalge kasutusele. IR spektris on ka pliivalgele viitavaid piike (3543 cm^{-1} , $1450\text{--}1390\text{ cm}^{-1}$ ja 671 cm^{-1}), kuid need neeldumised võivad kuuluda ka teistele ainetele. On ka võimalik, et pliivalge on aja jooksul tumenenud: pliivalge reaktsioonil vesiniksulfiidiga tekib tume pliisulfiid.

Tume kiht sisaldab veel silikaate, CaCO_3 ja kipsi. Silikaatidele viitavad IR spektris Si-O võnkumised. IR spektris on näha kaltsiidile omaseid C-O valents- ja deformatsioonvõnkumisi ning kipsile kuuluvaid S-O valentsvõnkumisi lainearvude vahemikus $1200\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$, S-O deformatsioonvõnkumisi lainearvudel 671 ja 599 cm^{-1} ning O-H valentsvõnkumist lainearvul 3414 cm^{-1} . Silikaatide, CaCO_3 ja kipsi sisaldust kihis kinnitab SEM-EDS spekter, kus on näha elemente Si, O, Al, Fe, Ca, C ja S. IR spektrist leiab ka amiid I ja amiid II võnkumised. Kiht sisaldab järelikult valgulist ainet, mis täidab sideaine rolli.

Must kiht sisaldab mitmeid aineid, mida võib liigitada mustuse alla (silikaadid, kips ja kriit), kuid kiht sisaldab ka valgulist ainet ja pliivalget või pliisulfiidi, mis viitavad sellele, et tegu on arvatavasti värvikihiga. Kiht saab oma musta värvuse tõenäoliselt süsinikul põhinevalt pigmendilt.

Sinine kiht

Sinine originaalvärvikiht saab oma särava värvi pigmendist asuriit ($2\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$). Sellele viitavad karbonaadi neeldumised lainearvudel 1494 cm^{-1} , $1450\text{--}1390\text{ cm}^{-1}$, 829 cm^{-1} ja 814 cm^{-1} ning O-H deformatsioonvõnkumised lainearvudel u 3421 cm^{-1} ja 949 cm^{-1} (vt Lisas 5 asuriidi IR spektrit ja selle interpretatsiooni). Lisaks on spektritel ka Cu-O skeleti valentsvõnkumised lainearvude vahemikus $500\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ [30]. SEM-EDS spekter sisaldab elemente Cu, C ja O, mis kinnitab, et pigmendiks on asuriit.

Värvis on kasutatud täiteainena silikaate. Neile omaseid Si-O neeldumisi on näha IR spektris. Tulemust kinnitab SEM-EDS spekter, kus on elementidele Fe, Si ja Al vastavad emissioonijooned. SEM-EDS spektris on viiteid ka kaltsiumkarbonaadile (Ca, O ja C) ja pliivalgele (Pb, C, O). IR spektrites neile ainetele vastavaid neeldumisi ei ole. Tõenäoliselt on proovi lõikamisel pealmine mustus või krundipuru sattunud ka sinisele kihile.

Sinises värvis kasutati valgulist sideainet. Sellele viitavad IR spektris olevad amiid I ja amiid II võnkumised.

Sinine värv on tõenäoliselt temperavärv (valguline sideaine), kus on pigmendina kasutatud asuriiti ning täiteainena silikaate. Asuriit oli antiikajast kuni 18. sajandini üks levinumaid

siniseid mineraalseid pigmente, kuid selle kasutus vähenes 18. sajandil oluliselt, seoses preisisinise avastamisega [30]. Seega võib oletada, et skulptuur on värvitud enne 18. sajandit. Asuriiti sisaldava värvi valmistamisel kasutati valgulist sideainet (nagu ka selles kihis), kuna õlis asuriit muutub tumedamaks ning sel puudub sära [11].

4.1.2.6 Paremas käes olev raamat

Punaselt raamatult on võetud üks proov (C-2_7). Proovi C-2_7 IR spektrid on toodud Lisas 13 Joonisel 12. Punast värvikiht katab mustusekiht, mida eraldi ei käsitleta.

Punane kiht

Skulptuuri raamatut katab ainult üks värvikiht, mille pigmentideks on kinaver ja pliivalge. Kinaverile viitab SEM-EDS spekter, kus on elemendile Hg vastavaid emissioonijooni. IR spektris on Hg-S võnkumised lainearvudel 336 cm^{-1} ja 278 cm^{-1} . Pliivalgele viitavad IR spektris C-O valentsvõnkumised lainearvudel $1450\text{--}1390\text{ cm}^{-1}$ ja 679 cm^{-1} . Tulemust kinnitab SEM-EDS spekter, mis sisaldab elemente Pb, C ja O.

Täiteainetena on värvis kasutatud CaCO_3 ja silikaate (vt Lisas 12 värviuurinate kokkuvõtvat tabelit). Punases värvis on sideaineteks nii valguline kui estri-tüüpi aine. IR spektris on valgulisele ainele viitavad amiid I ja amiid II võnkumised ning estri-tüüpi ainele omane C=O valentsvõnkumine lainearvul 1709 cm^{-1} .

Punase värvi puhul on tõenäoliselt tegemist õli-temperavärviga. Pigmendina on kasutatud kinaveri ja pliivalget ning täiteainetena silikaate ja kaltsiumkarbonaati. Punase ookri saab välistada, kuna SEM-EDS spekter ei sisalda rauda.

4.1.2.7 Krundikiht

Kõikide proovide krundikihte vaadatakse koos.

Skulptuuril C-2 on tõenäoliselt kriidikrunt. Kõigi proovide krundikihi IR spektrites domineerivad piigid on C-O valentsvõnkumine lainearvude vahemikus $1450\text{--}1390\text{ cm}^{-1}$, C-O deformatsioonvõnkumised lainearvudel u 871 ja 712 cm^{-1} ning CaCO_3 omane võnkumine lainearvul u 280 cm^{-1} . SEM-EDS spekter sisaldab elemente Ca, C ja O. Lisaks kriidile sisaldab krunt ka silikaate. IR spektrites on näha Si-O võnkumisi lainearvude vahemikes $1100\text{--}950\text{ cm}^{-1}$, $780\text{--}720\text{ cm}^{-1}$ ja $590\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Kõigi krundikihtide SEM-EDS spektrid sisaldavad silikaatidele omaseid elemente Si ja Al. SEM-EDS spekter vihjab ka pliivalge kasutusele krundis, kuna spekter sisaldab elemendile Pb omaseid signaale. Kahe proovi (C-2_3 ja C-2_6) kruntide IR spektrites on neeldumisi, mis võivad kuuluda pliivalgele. Kahe proovi (C-2_5 ja C-2_7) krundikihtide IR spektrites on näha kipsile viitavaid võnkumisi. Samade proovide SEM-EDS spektrid sisaldavad väävlile kuuluvaid emissioonipiike, mis samuti viitab kipsi kasutusele.

Sideainena kasutati krundis valgulist ainet. Lisaks amiid I ja amiid II võnkumistele on kolme proovi (C-2_4, C-2_6 ja C-2_7) IR spektrites estri-tüüpi ainele viitav C=O võnkumine lainearvude vahemikus 1740-1730 cm⁻¹. Kuna kõik proovid on võetud kahjustatud piirkondadest, siis on võimalik, et kuju restaureerimisel on tükk oma kohale kinnitatud kasutades PVA-l põhinevat liimi.

4.2 Tundmatu pühaku skulptuuri C-5 uurimistulemused




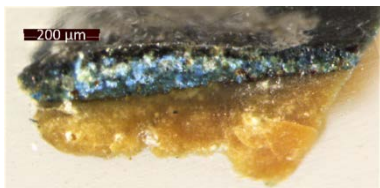
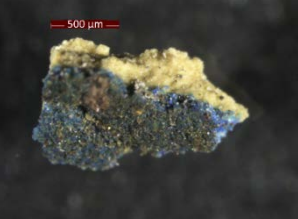
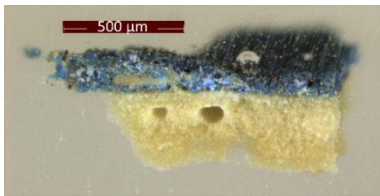
Järgnevates peatükkides on toodud skulptuuri C-5 värviuuringute tulemused. Tulemusi kokkuvõttev tabel asub Lisas 17.

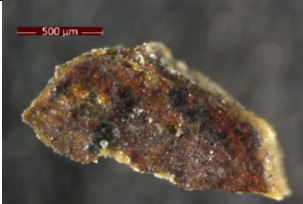


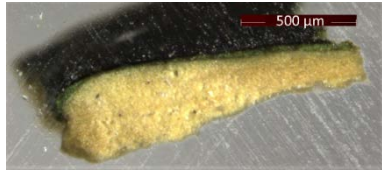

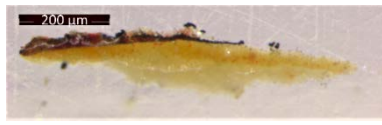

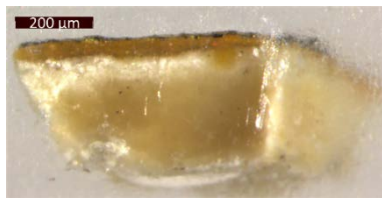
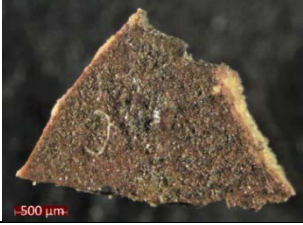
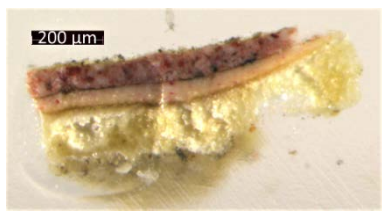
4.2.1 Värviproovide ülesehitus

Nii nagu skulptuuri C-2 korral, ka skulptuuri C-5 juures värviproovide uuringuid alustati valgusmikroskoobiga, millega vaadeldi värviproovi pinnastruktuuri, määrati proovi suurus, hinnati pindmiste kihtidega toimunud muutuseid (tumenemine, määrdumist jne) ja määrati kihilist ülesehitust.

Tabelis 3 on toodud skulptuuri C-5 kõikide proovide pealtvaates ja nende ristlõigete mikroskoobipildid, ning värvikihtide kirjeldused.

Tabel 3. Skulptuuril C-5 värviproovide ülesehitus (kihtide lugemist alustatakse alt üles – kiht 1 on alumine kiht).

Proovi nr	Proovi foto pealtvaates	Proovi ristlõike foto	Proovi ristlõike kirjeldus
C-5_2			4 – mustuse kiht 3 – tumeroosa kiht 2 – heleroosa kiht 1 – krundikiht
C-5_3			3 – must kiht 2 – sinine kiht 1 – krundikiht
C-5_4			3 – mustuse kiht 2 – sinine kiht 1 – krundikiht

C-5_5			5 – mustuse kiht 4 – punane kiht 3 – hõbedaleht 2 – kollane kiht 1 – krundikiht
C-5_6			3 – tume kiht 2 – roheline kiht 1 – krundikiht
C-5_7			5 – mustuse kiht 4 – punane kiht 3 – hõbedaleht 2 – kollane boolusekiht 1 – krundikiht (puudub pildilt)
C-5_8			4 – mustuse kiht 3 – kullakiht 2 – kollane boolusekiht 1 – krundikiht
C-5_9			4 – mustuse kiht 3 – roosa kiht 2 – roosa kiht 1 – krundikiht

Ristlõikelihvide uuringud näitavad, et proovidel on kolm kuni viis kihti, millest üks on krundikiht. C-5 skulptuuri ülesehitus on üldistatult järgmine: (0) puit, (1) paks valge krundikiht, (1a) kullakihi ja hõbedakihiiga proovidel on lehe all lisaks krundile kollane boolusekiht, (2) (originaal)värvikiht, (3) ülemaaling (ei esine kogu skulptuuril), (4) pealmine (katte)kiht või mustuse kiht. Skulptuuri C-5 ülesehitus on sarnane skulptuuri C-2 ülesehitusega.

Skulptuuri C-5 fotot ja värviproovide fotosid vaadates on näha, et skulptuur on aja jooksul tugevalt määrdunud, mis segas väga väikeste proovitükikeste analüüsimist.

Proovide kihistuse teadmine aitab teha mitmeid järeldusi skulptuuri ülesehituse kohta. Proovil C-5_8 on kullakiht, mille all asub kollane boolusekiht. Proovil C-5_4 on vaid üks värvikiht, seega peakate seestpoolt ei ole üle värvitud. Proovil C-5_3 on aga sinise värvikihi peal tume kiht, mis viitab sellele, et peakate väljast võib olla üle värvitud. Proovil C-5_6 on roheline

värvikihi peal samuti tume kiht. Ihutoonilt võetud proovidel C-5_2 ja C-5_9 on krundil kaks roosat värvikihti, millest pealmine on tumedamat roosat värvi. Siit saab järeldada, et skulptuuri ihutoon on mingil ajaperioodil tumedamaks värvitud. Proovidel C-5_5 ja C-5_7 katab hõbedalehte punane kiht. Siit võib järeldada, et skulptuuri rüüd kaunistavad punased ornamendid on maalitud hõbedalehe peale. Tõenäoliselt ei ole tegemist ülemaalinguga.

4.2.2 Värviproovide keemilise koostise uuringu tulemused

Skulptuuri C-5 keemilise koostise uuringute tulemusi arutades käsitletakse koos samast skulptuuri piirkonnast (mantel, peakate jne) võetud proove. Kogu skulptuuri krundikihti vaadatakse peatükis 4.2.2.6. Värvuuringuid kokkuvõttev tabel asub Lisas 17. Tabelis on toodud ATR-FT-IR spektrite ning SEM-EDS spektrite detailsed interpretatsioonid.

4.2.2.1 Peakate

Peakattelt võeti kaks proovi: C-5_3 (IR spektrid Lisas 18 Joonisel 18) ja C-5_4 (IR spektrid Lisas 18 Joonisel 19). Lisas 20 Joonisel 26 on toodud proovi C-5_3 sinise kihi SEM-EDS spekter. Nagu näha 4.1.1 peatükis toodud ristlõike kirjeldustest, siis proovide C-5_3 ja C-5_4 kiht-kihiline ülesehitus on sarnane. Seega alljärgnevalt vaadeldakse nende proovide keemiliste uuringute tulemusi koos.

Must kiht

Must kiht on vaid proovil C-5_3 ehk peakatte välisküljel. Sarnaselt skulptuuri C-2 jalal oleva tumeda kihiga (vt peatükki 4.1.2.3), on ka selle kihi korral tõenäoliselt tegu värvikihiga. Kiht on paks ning ühtlane. Pigmendiks on tõenäoliselt süsil põhinev pigment, millele viitab suur süsiniku protsent SEM-EDS spektril. Välistada saab luumusta ($C + Ca_3(PO_4)_2$) kasutuse, kuna EDS spekter ei sisalda elementi P. Sarnaselt skulptuuri C-2 jala tumeda kihiga, sisaldab ka selle kihi SEM-EDS spekter elementi Pb ning pigmentide sisalduse osas saab teha samu järeldusi.

Kihi IR spekter viitab, et orgaanilisteks aineteks on valguline ja estri-tüüpi aine. Valgulisele ainele vihjavad neeldumised 1649 cm^{-1} (amiid I) ja 1535 cm^{-1} (amiid II), estri-tüüpi ainele viitab $C=O$ valentsvõnkumine lainearvul 1721. Kihiga viidi läbi ka analüüs MALDI-FT-ICR-MS meetodil, mis näitas, et kiht sisaldab šellakvaiku.

SEM-EDS ja IR spektrid viitavad, et see kiht sisaldab kaltsiumkarbonaati, kipsi ja silikaate. IR spektris on kriidile omaseid C-O valents- ja deformatsioonvõnkumised, kipsile omased S-O valents- ja deformatsioonvõnkumised ning O-H valentsvõnkumine ning silikaatidele viitavad Si-O valents- ja deformatsioonvõnkumised. SEM-EDS spekter kinnitab IR spektrist leitud tulemusi, sisaldades elemente Fe, Si, Al, Ca, C, O ja S.

Must kiht sisaldab mitmeid aineid, mida võib pidada aja jooksul kogunenud mustuseks (silikaadid, kriit, kips), kuid kiht sisaldab ka valgulist ainet, mis viitavad, et tegu on värvikihiga (tegemist võib olla temperavärviga). Must värv sisaldab pigmentidena tõenäoliselt süsil põhinevat pigmenti ja pliivalget. Šellakvaik kuulub tõenäoliselt šellaklaki koostisse ja seda on ka erinevatel aegadel kasutatud nii kattelaki kui ka konserveerimismaterjalina, mistõttu on võimalik, et ülemaaling on tehtud restaureerimise raames.

Sinine kiht

Proovil C-5_3 on sinine kiht vahekiht ning proovil C-5_4 pealmine kiht. Värvikiht on sarnane skulptuuri C-2 rüü aläärest võetud proovi sinise kihiga (vt peatükki 4.1.2.3). Mõlema proovi IR spektritelt on näha, et sinise kihi pigment on asuriit. Spektrid sisaldavad samu võnkumisi, mis C-2_5 sinise kihi spekter (vt peatükk 4.1.2.3). SEM-EDS spekter sisaldab elemente Cu, C ja O, mis kinnitab asuriidi kasutust värvikihis.

Täiteainetena on sinises värvikihis kasutatud kaltsiumkarbonaati, kuna IR spektrites on eristatavad C-O deformatsioonvõnkumised lainearvudel 874 cm^{-1} ja 712 cm^{-1} . CaCO_3 sisaldust kinnitavad SEM-EDS spektris kaltsiumile omased emissioonipiigid. Lisaks sisaldab SEM-EDS spekter silikaatidele omaseid elemente: Si, Fe ja Al.

Sinine värvikiht on tõenäoliselt temperavärv. Valgulisele ainele viitab IR spektrites neeldumismaksimumid lainearvude 1640 cm^{-1} (amiid I) ja 1550 cm^{-1} (amiid II) läheduses.

ATR-FT-IR mikrospektromeetriga läbi viidud mõõtmised kinnitavad, et kihis sisalduvad asuriit, CaCO_3 ja valguline aine (proovi C-5_3 IR spekter Lisas 22 Joonisel 31 ülemine spekter).

Kuna asuriidi kasutus 18. sajandi alguses oluliselt vähenes [30], siis tõenäoliselt on kuju valmistatud ja värvitud enne 18. sajandi algust.

4.2.2.2 Punane ornament rüül

Rüü punaselt osalt võeti kaks proovi: C-5_5 (IR spektrid Lisas 18 Joonisel 20) ja C-5_7 (IR spektrid Lisas 18 Joonisel 22). Lisas 20 Joonisel 28 on toodud proovi C-5_7 hõbedakihi SEM-EDS spekter.

Punane kiht

Mõlema proovi SEM-EDS tulemused näitavad, et pigmendina on kasutatud punast ookrit (Fe_2O_3 + silikaadid). IR spektritelt on näha silikaatidele omaseid neeldumisjooni lainearvude vahemikes $1100\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ ja $600\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. SEM-EDS spektris on ka pliid, mis viitab pliivalge või pliipunase kasutusele.

Sideaineks on värvis valguline aine ja estri-tüüpi aine. IR spektrites viitavad valgulisele ainele lisaks amiid I ja amiid II neeldumistele ka N-H rühma valentsvõnkumine 3300 cm^{-1}

piirkonnas. IR spektrites on C=O valentsvõnkumine lainearvude 1750-1700 cm⁻¹ vahemikus, mis kuulub estri-tüüpi ainele. Täiteainetena on kasutatud kaltsiumkarbonaati ja kipsi. Sellele viitavad neile omased neeldumised IR-spektrites ning ka elementide Ca, C, O ja S emissioonipiigid SEM-EDS spektrites.

Punase ornamendi tegemisel on kasutatud punast ookrit ja lisaks võib olla ka pliipunast või pliivalget sisaldavat õli-temperavärvi, millel on lisanditena veel juures kriiti ja kipsi. 16. sajandil oli Saksamaal tavapäraseks hõbedat, tina ja isegi kulla katmine punase õhukese värvkihiga, et anda kuldsemat tooni [11].

Hõbedakiht

Kahe värvikihi vahel on hõbedaleht, mis koosneb SEM-EDS spektri andmetel puhtast hõbedast. Kulda ja võltskulda (sisaldab Zn ja Cu) EDS spekter ei näita.

Kollane kiht

Kollane kiht on hõbedalehe alune boolusekiht lehe kinnitamiseks. Kiht on sarnane punasele värvikihile. Lähtudes IR spektritest ja SEM-EDS spektritest, on kollase kihi puhul kasutatud pigmendina kollast ookrit. Kollasele ookri ning punase ookri IR spektrid ja SEM-EDS spektrid on väga sarnased (vt kollase ja punase ookri IR spektrid Lisas 6) ning nende põhjal on pigmentidel peaaegu võimatu vahet teha. Pigmente aitab eristada värvikihi vaatamine mikroskoobiga ning visuaalselt kihi värvuse määramine. Sarnaselt punasele kihile on ka selles kihis kasutatud pliide, mis viitab pliivalge või pliipunase kasutusele. Proovitüki ristlõikepildil on kihis näha oranži terakesi, mistõttu on tõenäolisem, et kasutatud on pliipunast, mis on oranži värvusega. Ka sideained ja täiteained ühtivad punases kihis kasutatutega: valguline aine ja estri-tüüpi aine ning CaCO₃ ja kips. IR spektrites on näha samu neeldumisi, mis on välja toodud punase kihi puhul ning SEM-EDS spektrid kinnitavad antud ainete kasutust. Kipsile viitavaid neeldumisi ja emissioonipiike proovi C-5_7 spektrites ei ole.

Silikaatide, CaCO₃, valgulise ja estri-tüüpi ainete sisaldust boolusekihis kinnitab ka ATR-FT-IR mikrospektromeetriga mõõtmistel saadud IR spekter (proovi C-5_5 IR spekter Lisas 22 Joonisel 31 alumine spekter).

Seega võib järeldada, et kollane boolusekiht sisaldab kollast ookrit, võib olla pliipunast (või pliivalget), kriiti, ja kipsi ning sideainetena mingit valgulist ja estri-tüüpi ainet. Tegu on tõenäoliselt õli-temperavärviga.

4.2.2.3 Mantli vooder

Roheliselt mantli voodrilt on võetud üks proov (C-5_6) IR spekter on toodud Lisas 18 Joonisel 21). Proovi roheline kihi SEM-EDS spekter on Lisas 20 Joonisel 27. Mantli tumedat pealiskihti ja rohelist kihti vaadatakse koos, kuna saadud tulemused on sarnased.

Tume ja roheline kiht

Ristlõikelihvilt vaadates katab rohelist värvikihti tume kiht, kuid uuringute tulemustel on kihid vägagi sarnased. SEM-EDS spekter näitab, et kihid sisaldavad vaske. Seega on kasutatud vaske sisaldavat pigmenti, tõenäoliselt kas malahhiiti või vaserohelist. IR spektris on väga intensiivsed PVA ja kriidi neeldumised, mis segavad pigmendi tuvastamist.

Kihtide IR spektrid viitavad, et täiteaineteks on kaltsiumkarbonaati ja kipsi. SEM-EDS spekter sisaldab elemente Ca, C, S ja O, mis kinnitavad kaltsiumkarbonaadi ja kipsi leidmist kihtides. Pealne kiht sisaldab ka silikaatidele viitavaid Si-O võnkumisi, mida rohelises kihis ei ole. Ka tumeda kihi SEM-EDS spektris on rohkem silikaatidele omaseid elemente. Silikaatide leidmine pealmiselt kihilt tuleneb tõenäoliselt aja jooksul pinnale kogunenud mustusest (tolmust jne).

Sideaine määramine proovis on raskendatud tugevate konserveerimismaterjalile PVA omase neeldumiste tõttu. IR spektrid sisaldavad nõrga intensiivsusega amiid I ja amiid II neeldumisi, mis võivad kuuluda värvi valgulisele sideainele. Lisaks võivad PVA piigid varjata estri-tüüpi sideaine neeldumisi.

Tulemusi kokkuvõttes saab järeldada, et mantli voodri roheline kiht on tõenäoliselt temperavärv, kuid ei saa välistada ka õli-temperavärvi kasutust. Värv on kasutatud kas malahhiiti või vaserohelist ning täiteainetena CaCO_3 ja kipsi. Mantli voodril on kasutatud hulgaliselt PVA-d. Pealne tume kiht on tõenäoliselt PVA-ga segunenud mustus. Arvatavasti lisati skulptuurile PVA-l põhinevat liimi 1970ndatel alanud altari konserveerimistöde käigus.

4.2.2.4 Kuldne mantel

Skulptuuri C-5 kuldse mantlilt on võetud üks proov (C-5_8), mille IR spektrid on Lisas 18 Joonisel 23. Proovi katab mustus, mida eraldi ei vaadata.

Kuldne kiht

Skulptuuri C-5 kuldne rüü on kaetud ehtsa kullaga. Seda näitab SEM-EDS spekter. Spektris ei ole hõbedale omaseid emissioonipiike, nagu oli skulptuuri C-2 rüült võetud proovide puhul.

Kollane kiht

Kullalehe all on kollane boolusekiht. SEM-EDS spekter viitab, et kiht sisaldab pigmente kollane ooker (Fe, O, Si, Al) ja pliivalge (Pb, C, O) või pliipunast (Pb, O). IR spekter sisaldab silikaatidele (ookrite komponent) omaseid Si-O võnkumisi lainearvude vahemikes $1050\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ ja $500\text{--}350\text{ cm}^{-1}$. Pliivalge karakteristikke piike ei ole IR spektris ning proovitüki ristlõikepildil on näha oranže terakesi, mis viitab pliipunase kasutusele. Seetõttu on tõenäolisem, et kiht sisaldab pliipunast. Täiteainetest sisaldab boolusekiht CaCO_3 ja kipsi,

sideainetest valgulist (IR spektris amiid I ja II võnkumised) ja estri-tüüpi ainet (IR spektris C=O valentsvõnkumine).

4.2.2.5 Ihutoon

Ihutoonilt võeti kaks proovi: põselt C-5_2 ja kaelalt C-5_9. Kuna proovide ülesehitused on samasugused, siis vaadatakse nende tulemusi koos. Proovi C-5_2 IR spektrid on toodud Lisas 18 Joonisel 17 ning C-5_9 IR spektrid Joonisel 24. Lisas 29 on proovi C-5_2 SEM-EDS kaardistus ja heleroosa kihi spekter. Skulptuuri C-5 ihutooni ülesehitus on sarnane skulptuuri C-2 käega (vt peatükk 4.1.2.2). Nägu ja kaela katab mustusekiht, mida eraldi ei vaadata.

Tumeroosa kiht

Tumeroosa värvikiht on väga sarnane skulptuuri C-2 käe tumeroosale kihile. Värv sisaldab pigmentidest pliivalget, punast ookrit ja ei saa välistada ka pliipunast. Pliivalgele viitavad IR spektris C-O võnkumised lainearvudel 1450-1390 cm^{-1} ja u 675 cm^{-1} ning O-H valentsvõnkumine lainearvul u 3540 cm^{-1} . Punasele ookrile võivad kuuluda IR spektris silikaatidele omased Si-O võnkumised lainearvude vahemikes 1050-950 ja 550-400 cm^{-1} . SEM-EDS spekter kinnitab pigmentide kasutust, sest sisaldab elemente Pb, C, O, Fe, Si ja Al. IR spektrid viitab, et täiteainena on kasutatud kaltsiumkarbonaati. SEM-EDS kinnitab CaCO_3 kasutust, sest sisaldab elemente Ca, C ja O. Põselt võetud proovi IR spektris on kipsile omased S-O võnkumised lainearvudel 1100-1050 cm^{-1} , 677 cm^{-1} ja 604 cm^{-1} . Need võivad tuleneda näol olevast mustusest.

Värvikiht sisaldab valgulist ja estri-tüüpi sideainet. Mõlema proovi IR spektrites on amiid I ja amiid II võnkumised, kuid estri-tüüpi ainele omane C=O võnkumine lainearvul 1710 cm^{-1} on vaid kaelalt võetud proovil. Põselt võetud proovil on estri-tüüpi aine võnkumised tõenäoliselt peidetud PVA võnkumiste alla.

Sarnaselt C-2 skulptuurile on tumeroosa ka tõenäoliselt õli-temperavärv, mis sisaldab punast ookrit, pliivalget ja kriiti. Välistada ei saa ka pliipunase sisaldust. Põse piirkond on 20. sajandil kaetud PVA-ga. Kihis kasutatud punane ooker on üks vanimaid pigmente, mida kasutasid juba *Homo sapiens*-i eellased hominiidid vähemalt 170 000 aastat tagasi ning seda kasutatakse veel ka tänapäeval [27].

Heleroosa kiht

Ristlõike kihistuse mikroskoopilised uuringud näitasid, et ihutoon oli algselt heleroosa, nagu ka skulptuuri C-2 käe puhul (vt peatükki 4.1.2.2). Värvis kasutati pigменти pliivalge ja tõenäoliselt ka pliipunast. Mõlema proovi heleroosa kihi IR spektrites on pliivalgele omaseid C-O võnkumisi ja O-H valentsvõnkumine lainearvul u 3536 cm^{-1} . SEM-EDS spekter näitab elementide Pb, C ja O sisaldust. Kaelalt võetud proovi puhul on ainuke võimalik pigment, mis

roosa tooni annaks pliipunane. Põsele on lisatud tumedama punase värvuse saamiseks ka kinaveri (HgS). Sellele viitab SEM-EDS spektris elavhõbeda sisaldus.

Täiteaineks on kaltsiumkarbonaat, millele omaseid võnkumisi on näha IR spektris ning SEM-EDS spekter sisaldab elementidele Ca, C ja O omaseid signaale. Kaelalt võetud proovi heleroosa kihi IR spektris on silikaatidele viitavaid neeldumisi, kuid SEM-EDS spektris vastavad ained puuduvad. Tõenäoliselt on IR spektri mõõtmist seganud krunt, mis sisaldab silikaate.

Sideainetena on kasutatud värvis valgulist (IR spektris amiid I ja II võnkumised) ja estri-tüüpi ainet (IR spektris C=O valentsvõnkumine).

Sarnaselt skulptuuri C-2 käe algse heleroosa värviga on ka skulptuuri C-5 algne ihutoon tõenäoliselt õli-temperavärv, mis sisaldab pigmente pliivalge ja pliipunane ning täiteainet kriit. Põskedele on punasema tooni andmiseks lisatud kinaveri, mis annab pliipunasest palju tugevama punase värvuse.

4.2.2.6 Krundikiht

Kõikide proovide krundikihte vaadatakse koos.

Skulptuuri C-5 krunt on sarnaselt skulptuuri C-2 krundile kriidikrunt, millel on juures silikaatseid lisandeid. Kõikide proovide kruntide spektrid sisaldavad kaltsiumkarbonaadile iseloomulikke intensiivseid C-O valents- ja deformatsioonvõnkumisi ning silikaatidele omaseid Si-O võnkumisi. Kriidi ja silikaatide sisaldust kinnitavad SEM-EDS spektrid, mis sisaldab elementidele Ca, C, O ja Si vastavaid signaale. Kaheksast proovist viie SEM-EDS spektrid (C-5_2, C-5_3, C-5_4, C-5_5 ja C-5_9) sisaldavad pliid, mis viitab, et krunt võib sisaldada ka pliivalget. Nelja proovi (C-5_3, C-5_5, C-5_6 ja C-5_7) SEM-EDS spektris on väävel, mis võib tähendada, et krunt sisaldab ka kipsi.

Sideaineks on valguline aine, tõenäoliselt loomne liim. Kolme proovi IR spektris (C-5_2, C-5_7 ja C-5_9) oli ka estri-tüüpi ainele omane C=O valentsvõnkumine. Proovi C-5_6 krundikihi IR spektris on PVA-le omaseid võnkumisi lainearvudel 1732, 1241 ja 1027 cm⁻¹. Estri-tüüpi aine võnkumised ka teistes proovides võivad olla tingitud PVA liimi kasutusest konserveerimisel.

4.3 Kahe skulptuuri värviuuringute tulemuste kokkuvõte ja nende võrdlus

Tabelis 4 on toodud kokkuvõttev võrdlus kahe skulptuuri värviuuringute tulemustest. Tabelis sinisega tähistatud kihid on algsed värvikihid, punasega on tähistatud ülemaalingud ning rohelisega on tähistatud tõenäoliselt hiljem lisatud konserveerimiskihid.

Tabel 4. Kokkuvõte skulptuuride C-2 ja C-5 värviuuringute tulemustest.

	Skulptuur C-2	Skulptuur C-5
Krunt	Kriit, pliivalge, silikaadid ja loomne liim.	Kriit, pliivalge, silikaadid ja loomne liim.
Kuldne rüü/mantel	Kuldne kiht – kullakihi kaetud hõbedaleht. Kollane boolusekiht (loomne liim) – kollane ooker, pliivalge, CaCO ₃ .	Kuldne kiht – puhas kullaleht. Kollane boolusekiht (õli-temperavärv) – kollane ooker, pliipunane, CaCO ₃ ja kips.
Sinised detailid	Rüü allosa: Must kiht (temperavärv) – süsi, pliivalge, silikaadid ja CaCO ₃ . Sinise kiht (temperavärv) – asuriit ja silikaadid.	Peakate: Must kiht (temperavärv + šellak) – süsi, pliivalge, silikaadid ja CaCO ₃ . Sinine kiht (temperavärv) – asuriit ja CaCO ₃ .
Ihutoon	Käed: Tumeroosa kiht (õli-temperavärv) – punane ooker, pliivalge ja CaCO ₃ . Heleroosa kiht (õli-temperavärv) – pliipunane, pliivalge ja CaCO ₃ . Nägu: Valge kiht (õlivärv) – tsinkvalge, tinavalge, pliivalge, silikaadid ja CaCO ₃ . Tume kiht – šellakvaik. Heleroosa kiht (õli-temperavärv) – pliipunane, pliivalge ja CaCO ₃ .	Tumeroosa kiht (õli-temperavärv) – punane ooker, pliivalge ja CaCO ₃ . Heleroosa kiht (õli-temperavärv) – pliipunane, pliivalge ja CaCO ₃ + põskedel kinaver.
Punased detailid	Raamat: Punane kiht (õli-temperavärv) – kinaver, pliivalge, CaCO ₃ ja silikaadid.	Rüü: Punane kiht (õli-temperavärv) – punane ooker, CaCO ₃ ja kips. Hõbedakiht – puhas hõbedaleht Kollase boolusekiht (õli-temperavärv) – kollane ooker, pliipunane, CaCO ₃ ja kips.
	Habe: Pruun kiht (õlivärv) – umbra, tsinkvalge ja CaCO ₃ . Valge kiht (õlivärv) – tsinkvalge, tinavalge, pliivalge, silikaadid ja CaCO ₃ . Pruunikaskollane alumine kiht – šellakvaik.	Mantli vooder: Roheline kiht (temperavärv) – malahhiit või vaseroheline, kips ja CaCO ₃ + PVA

Skulptuuride krunt ja algsed värvikihid on sarnase koostisega ning kasutatud materjalid on hilis-keskajale omased (asuriit, pliipunane, pliivalge jne). Skulptuuril C-2 on kasutatud kullaga kaetud hõbedalehte, skulptuuril C-5 kullast lehte ning hõbedast lehte.

Peaalatari originaalskulptuuridel kasutati peamiselt temperavärve [6], kuid antud töös uuritud skulptuuridel kasutati õli-temperavärve. Sideaine erinevus viitab, et skulptuurid C-2 ja C-5 on altariile lisatud hiljem.

Skulptuuridel avastati mitmeid ülemaalinguid. Mõlema skulptuuri sinised detailid on üle värvitud mustaks ning skulptuuri C-5 ihutoonid ja skulptuuri C-2 käed on maalitud tumeroosaks. Skulptuuri C-2 nägu, kael ja habe erinesid ülejäänud skulptuurist ja skulptuurist C-5. Uuringutel saadud tulemuste põhjal saab oletada, et antud piirkonnad võidi katta šellakvaiku sisaldava šellaklaki kihiga, et kaitsta originaalvärvikihte värske õlivärvi eest. Seejärel lisati valge tsink- ja tinavalget sisaldav õlivärvikiht ning näole maaliti habe pruuni umbrat sisaldava õlivärviga. Tulemused näitavad, et ülemaaling on tehtud 19. sajandil või hiljem.

Mõlemalt skulptuuril tuvastati šellakvaiku, mida on ajalooliselt kasutatud restaureerimisel. Arvestades ka skulptuuri C-2 näol teostatud ülemaalinguga, saab tulemuste põhjal oletada, et skulptuure on restaureeritud enne 20. sajandil läbi viidud konserveerimistöid. Restaureerimise kohta varasemad andmed puudusid.

Skulptuuri C-5 analüüsil avastati mitmel proovil polüvinüülatsetaati. Siiani oldi arvamusel, et Moskva Üleliidulise Restaureerimise Teadusliku Uurimise Instituut ei jõudnud konserveerida skulptuure C-2 ja C-5. Saadud tulemused aga näitavad, et skulptuuril C-5 (ei saa välistada ka, et skulptuuril C-2) on 20. sajandil konserveerimisel kasutatud PVA-l põhinevat liimi.

Värviuuringute tulemuste esitamiseks loodi skulptuuridest spetsiaalsed 3D mudelid. 3D mudeli kujul on tegu kompaktses ning interaktiivses viisiga, kuidas kunstiobjekti materjaliuuringute tulemusi dokumenteerida kunstiajaloolastele, konservatoritele või avalikkusele. 3D mudel annab visuaalse pildi skulptuurist kõikide võimalike nurkade alt. Mudelilt saab hea lahutusvõimega näha pinna struktuuri ning krobelisust, mille abil saab uurida skulptuuri valmistamisel kasutatud tehnikat. Lisaks võimaldab programm ka vaadata, kuidas skulptuur seestpoolt välja võib näha. 3D mudelitele kanti värviuuringute tulemused lühikeste annotatsioonidenä. Annotatsioonides toodud materjalidele vajutades viib link vastava aine Wikipedia lehele. Skulptuuri C-2 3D mudel asub aadressil <https://skfb.ly/6qBLp> (QR kood 1) ja skulptuuri C-5 3D mudel asub aadressil <https://skfb.ly/6qBHn> (QR kood 2.). Lisas 23 on toodud pilte skulptuuride 3D mudelitest.



QR kood 1. Skulptuuri C-2 3D mudel.



QR kood 2. Skulptuuri C-5 3D mudel.

5. KOKKUVÕTE

Bakalaureusetöö eesmärgiks oli viia läbi Tallinna Niguliste kiriku peaaltari kahe skulptuuri (C-2 ja C-5) põhjalikud materjaliuuringud. Uuringud teostati mikroskoopilise, ATR-FT-IR spektroskoopilise, -mikrospektroskoopilise ja SEM-EDS meetoditega.

Teostatud uuringute põhjal on võimalik järeldada, et mõlemal skulptuuril kasutatud materjalid on väga sarnased, mistõttu võib oletada, et skulptuurid on valmistatud samal ajal. Materjaliuuringute käigus tuvastati, et algsed värvid sisaldavad õlitemperavärve ja osad ülemaalingud on tehtud õlivärvidega. Lisaks tuvastati värvide koostises mitmeid traditsioonilisi mineraalseid pigmente (kollane ja punane ooker, asuriit, kinaver, pliipunane), aga ka sünteetiliselt valmistatud pigmente (pliivalge, tsinkvalge ja tinavalge). Huvitava leiuna tuvastati C-2 skulptuuri ülevärvitud valge näo ja kaela pealt tsinkvalge koos tinavalgega ning siit võib järeldada, et ülemaaling on tehtud 19. sajandil või hiljem. Uuringute käigust tuvastati varasema (tõenäoliselt enne 20. saj) konserveerimise (šellakvaigu tuvastamine) ning Nõukogule ajal kasutatud PVA konserveerimismaterjalide jälgi.

Töö tulemuste põhjal sai määrata skulptuuride valmistamise ajajärku. Algsetel kihtidel tuvastatud materjalide põhjal saab oletada, et skulptuurid on valmistatud vahemikus 16.-18. sajand.

Töös kasutatud ATR-FT-IR spektroskoopiline meetod võimaldas määrata mitmeid pigmente ja täiteaineid (asuriit, pliivalge, kriit), kuid täpset sideainet tuvastada ei võimaldanud (sai määrata ainult kas kasutatud on valgulist või estri-tüüpi ainet). Väikeste proovide elementanalüüsiks sobis SEM-EDS väga hästi, kuna võimaldas mõõtmist mitmekihilistelt proovidelt ning väikeselt alalt. EDS kaardistus andis hea ülevaate elementide jaotumisest proovis. Proovide uuringud veel jätkuvad teiste analüüsimeetoditega (kromatograafiliste ja massispektrometriliste meetoditega), et tuvastada täpsemalt sideainet.

Käesoleva töö raames loodi tulemuste dokumenteerimise võimalus. Värviuuringute tulemused kanti spetsiaalselt loodud skulptuuride 3D mudelitele lühikeste ja lihtsate annotatsioonidena. Tegemist on kompaktsel ja interaktiivsel viisil, kuidas kunstiobjektide materjaliuuringute tulemusi edastada kunstiajaloolastele, konservatoritele ja teistele uuringutest huvituvatele inimestele.

Tänu teostatud materjaliuuringutele on nüüd teada skulptuuride maaltehniline ülesehitus, materjalikasutus erinevatel ajaperioodidel ja on loodud 3D mudel tulemuste presenteerimiseks ja dokumenteerimiseks.

6. SUMMARY

Rode altarpiece in close-up: paint analysis of two sculptures

Krete Saak

The main purpose of this thesis was to perform thorough material analysis of two sculptures (C-2 and C-5) from the high altar in St. Nicholas' Church in Tallinn. The analysis was carried out with microscopic, ATR-FT-IR spectroscopic, -microspectroscopic and SEM-EDS methods.

The results of the analysis show that the materials used on both sculptures are similar and therefore it can be assumed that they were made at the same time. During the analysis, the original paint layers were identified as egg-oil-tempera paint and some overpaintings as oil paint. In addition, it was discovered that many traditional mineral pigments (yellow and red ochre, azurite, cinnabar, red lead), but also some synthetic pigments (lead white, zinc white, tin white) were used in the composition of paints used on the sculptures. The use of zinc white and tin white in the overpainting of C-2 sculptures face and neck was an interesting find that helped determine the date of the overpainting (19th century or later). The analysis uncovered traces of an earlier (probably before the 20th century) conservation (identifying shellac resin) and conservation material PVA used by Russian restaurateurs between 1975-1990.

Based on the materials identified in the original paint layers it can be assumed that the sculptures were made between 16th and 18th century.

The ATR-FT-IR spectroscopic method used in the analysis helped to determine many pigments and fillers (azurite, lead white, chalk), but the exact binder used could not be identified (it could only be determined if a protein or ester-type binder was used). SEM-EDS is a good method for elemental analysis of small samples. The spectra could be collected from multilayer samples and small area. EDS mapping gave a good overview of elemental distribution in the sample. The analysis of samples continues with other methods (chromatographic and mass-spectroscopic methods) to determine the exact binder used.

A new documentation method of paint analysis results was created. The results were added as short and easy annotations to specially made 3D models of the sculptures. It is a compact and interactive way of sharing the results of material analysis of works of art with art historians, conservators and the public.

Thanks to the material analysis carried out we now have very good understanding of the materials usage on the sculptures during their making and later restoration works in different periods. In addition, 3D model as a presentation and documentation method was created.

7. KASUTATUD KIRJANDUS

1. Kurisoo, M. *Rode altar*; Eesti Kunstimuuseum - Niguliste muuseum 2015: Tallinn, 2015.
2. Kurisoo, M.; Hiiop, H. *RODE altar lähivaates/RODE Altarpiece in Close-Up*; Eesti Kunstimuuseum - Niguliste muuseum 2016: Tallinn, 2016.
3. Läänelaid, A.; Daly, A.; Sohar, K. Millest räägib meie puit. Dendrokronoloogilise uuriise metoodikast. *RODE altar lähivaates* **2016**, 115–134.
4. Hiiop, H. Projekt “Rode altar lähivaates.” *RODE altar lähivaates* **2016**, 33–40.
5. Uueni, A.; Pagi, H.; Hiiop, H. Loodusteaduste abil maalikihtide vahele. Pildindusmeetodite kasutamine pärandi dokumenteerimisel. *RODE altar lähivaates* **2016**, 69–88.
6. Vahur, S.; Rebane, R.; Hiiop, H. Täppisteadused kunsti uurimise teenistuses. Keemiliste analüüside kasutamine kunstiteoste uurimises. *RODE altar lähivaates* **2016**, 91–112.
7. Lehis, M. Teaduse populariseerimise riiklike auhindade võitjad on selgunud. *Eesti Teadusagentuur*. November 20, 2015.
8. Alla, H. Muuseumirotid 2016 on selgunud! *Postimees*. January 27, 2017.
9. Niguliste Muuseum Sai Euroopa Muinsuskaitseauhinna. *err.ee*. May 4, 2017.
10. Schot, W. *Rembrandt's painting materials*; The Rembrandt House Museum: Amsterdam, 2011.
11. Gettens, R. J.; Stout, G. L. *Painting Materials. A Short Encyclopaedia*; Dover Publications, Inc.: New York, 1966.
12. Delamare, F.; Guineau, B. *Colour. Making and Using Dyes and Pigments*; Thames & Hudson Ltd: London, 2000.
13. Tammert, M. *Värviõpetus*; OÜ Aimwell: Tallinn, 2006.
14. Masschelein- Kleiner, L. *Ancient binding media, varnishes and adhesives*; ICCROM: Rooma, 1995.
15. Marrion, A. *The Chemistry and Physics of Coatings. 2nd Edition*; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2004.
16. Seymour, P. *The Artist's Handbook. A Complete Professional Guide to Materials and Techniques.*; Arcturus Publishing Limited: London, 2003.
17. Timotheus, H. *Praktiline Keemia*; Avita: Tallinn, 1999.

18. Larkin, P. *IR and Raman Spectroscopy. Principles and Spectral Interpretation*; Elsevier Inc., 2011.
19. Skoog, D. A.; Leary, J. J. *Principles of Instrumental Analysis, Fourth Edition*; Saunders College Publishing, 1992.
20. Smith, B. C. *Infrared Spectral Interpretation. A Systematic Approach*; CRC Press LLC, 1999.
21. Smith, B. C. *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Second Edition*; Taylor and Francis Group, LLC, 2011.
22. Chalmers, J. M.; Edwards, H. G. M.; Hargreaves, M. D. *Infrared and Raman Spectroscopy in Forensic Science*; John Wiley & Sons Ltd.: UK, 2012.
23. *Forensic Examination of Glass and Paint*; Caddy, B., Ed.; Taylor & Francis: London, 2001.
24. *Modern Analytical Methods in Art and Archaeology*; Ciliberto, E., Spoto, G., Eds.; John Wiley & Sons, Inc., 2000.
25. Institute of Chemistry University of Tartu, Estonia. Database of ATR-FT-IR spectra of various materials http://lisa.chem.ut.ee/IR_spectra/ (accessed May 16, 2017).
26. Tingry, P. F. *The Painter and Varnisher's Guide*; London, 1804.
27. Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R. *The Pigment Compendium. A Dictionary of Historical Pigments*; Elsevier Butterworth-Heinemann: Oxford, 2004.
28. *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics. Vol 4*; Berrie, B. H., Ed.; National Gallery of Art: Washington, 2007.
29. Derrick, M. R.; Stulik, D.; Landry, J. M. *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*; J. Paul Getty Trust: Los Angeles, 1999.
30. *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics. Vol 2*; Roy, A., Ed.; Oxford University Press: New York, 1993.
31. Vahur, S. *Expanding the Possibilities of ATR-FT-IR Spectroscopy in Determination of Inorganic Pigments*; Tartu Ülikooli Kirjastus: Tartu, 2010.
32. *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics. Vol 1*; Feller, R. L., Ed.; Cambridge University Press: New York, 1986.
33. *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics. Vol 3*; West FitzHugh, E., Ed.; Oxford University Press: New York, 1997.

8. LISAD

Lisa 1



Foto 1. Niguliste kiriku peaahtar suletud asendis



Foto 2. Niguliste kiriku peaahtar poolavatud asendis



Foto 3. Niguliste kiriku peaaltar avatud asendis. Ringiga on ümbritsetud töös uuritavate pühakute skulptuurid.

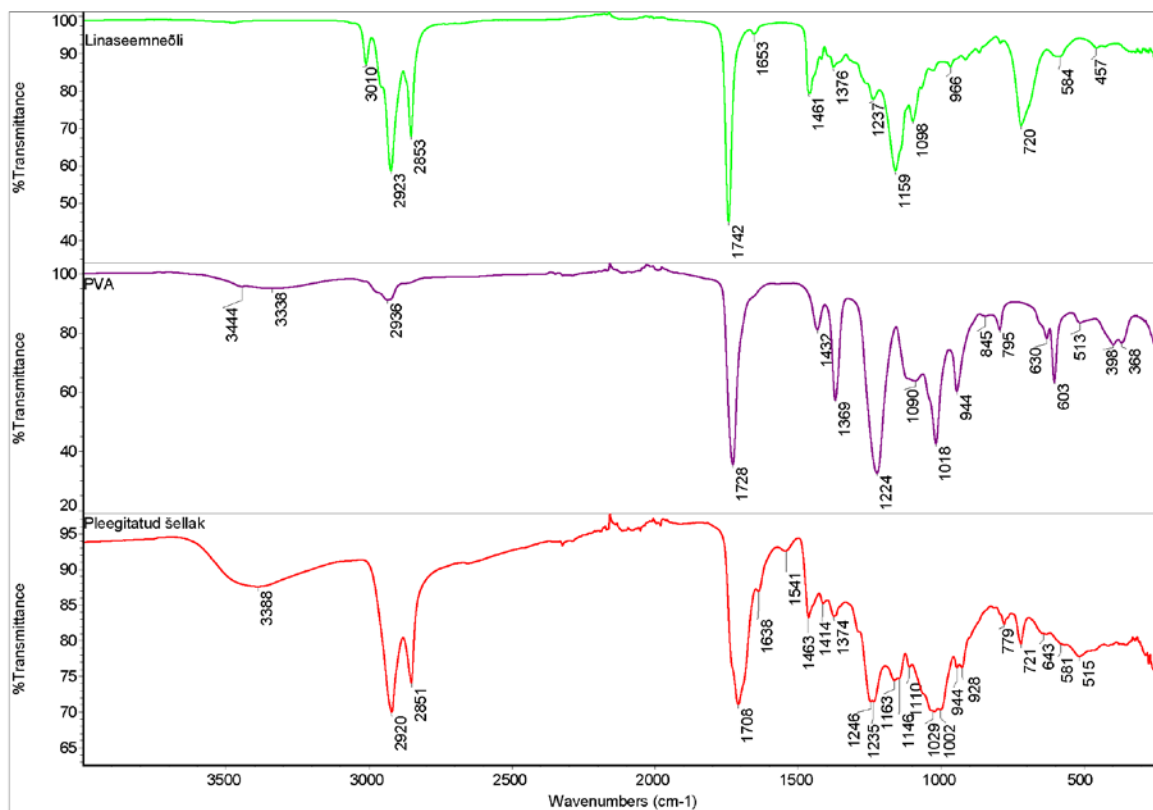
Lisa 2

Tabel 1. Levinumad pigmendid ja nende omadused [11,16,25,27,28,30–33]

PIGMENT		KEEMILINE KOOSTIS	KASUTAMISE AEG	MURDUMIS- NÄITAJA	IR SPEKTRI KARAKTERISTLIKUD NEELDUMISED (cm ⁻¹)
VALGE	Pliivalge	2PbCO ₃ ·Pb(OH) ₂	e.m.a – tänapäev	1,94-2,09	3534, 1400 (lai), 1046, 762, 693-683, 414, 393 (lai), 363
	Kriit	CaCO ₃ + mineraalsed lisandid	e.m.a – tänapäev	1,49-1,66	1395, 871, 712, 305, 231
	Kips	CaSO ₄ ·2H ₂ O	e.m.a – tänapäev	1,52-1,53	3526, 3402, 1620, 1108, 667, 596, 460, 420, 300-250
	Baariumvalge	BaSO ₄	e.m.a – tänapäev	1,64-1,65	1185, 1120, 1075, 985, 635, 605, 195, 152
	Tsinkvalge	ZnO	1834 a. – tänapäev	2,00-2,02	550-350 (lai)
	Litopoon	ZnS + BaSO ₄	1874 – tänapäev	1,64 (BaSO ₄) 2,3 (ZnO)	1185, 1120, 1075, 985, 635, 605, 311, 300, 284 (kolm viimast ühine lai joon)
KOLLANE	Kollane ooker	Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O + mineraalsed lisandid	e.m.a – tänapäev	2,00-2,40	3150, 900, 795, 536, 504, 466, 430, 397, 368, 342, 275
	Massikot	PbO	e.m.a – tänapäev	2,51-2,71	1390, 681, 503, 350, 275
	Auripigment	As ₂ S ₃	e.m.a – 19. sajand	2,40-3,02	801, 480, 305, 380, 363, 353, 346, 312, 295, 282, 256
	Napoli kollane	Pb ₃ (SbO ₄) ₂	16. saj eKr – tänapäev	2,01-2,28	776, 605, 460, 397, 340
	Kroomkollane	PbCrO ₄	1804 – tänapäev	2,3-2,7	1040, 905, 860, 830, 627, 595, 453, 383, 374
	Baariumkollane	BaCrO ₄	1809 – tänapäev	1,94-1,98	945, 900, 870, 844, 418, 391, 374, 336
	Strontsiumkollane	SrCrO ₄	19. saj algus – tänapäev	1,92-2,01	925-905, 890, 850-840, 445, 428, 407, 392, 378, 345, 337
PUNANE	Kaadmiumkollane	CdS	1819 – tänapäev	2,35-2,48	1086, 609, 260-240
	Punane ooker	Fe ₂ O ₄ + savi	e.m.a – tänapäev	2,87	3720-3380, 1027, 1004, 911, 528, 467, 431, 396, 366, 276
	Pliipunane	Pb ₃ O ₄	e.m.a – tänapäev	2,42	1398, 530, 455, 380, 320, 282
	Kinaver	HgS	e.m.a – tänapäev	3,14-2,81	342, 284
ROHELINE	Realgaar	As ₂ S ₂	e.m.a – 19. sajand	2,46-2,61	373, 367, 225, 170
	Roheline muldpigment	Fe, Mg, Al, K, hüdroosilikaat	e.m.a – tänapäev	1,62	3610-3400 (2-4), 1100-970, 670, 500, 465, 292
	Malahhiit	CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂	e.m.a – tänapäev	1,655-1,909	3400-3300, 1485, 1385, 1045, 1095, 875, 820, 748, 710, 523, 501, 427, 355, 322, 295, 264
	Vaserohteline	Cu(CH ₃ COO) ₂ ·2Cu(OH) ₂	e.m.a – tänapäev	1,53-1,56	3482, 3378, 2985, 2930, 1650, 1610-1560, 1445, 1421, 1356, 1053, 1032, 691, 521, 374, 327, 271, 253, 229
	Koobaltroheline	CoO·ZnO	1780 – tänapäev	1,94-20	1083, 983, 597, 510, 392, 312
	Kroomoksiidroheline	Cr ₂ O ₃	1809 – tänapäev	2,5	571, 445, 416, 307
	Kroomoksiidhüdrosiid	Cr ₂ O ₃ ·2H ₂ O	1838 – tänapäev	1,82-2,12	3531, 3050, 2833, 1457, 1286, 1252, 1061, 792, 559, 496, 422
SININE	Smaragdroheline	3Cu(AsO ₂) ₂ ·Cu(CH ₃ COO) ₂	1814 – 20. saj II pool	1,71-1,78	3500-3200, 3200-2900, 1557, 1454, 820, 768, 647, 641
	Egiptuse sinine	CaCoSi ₄ O ₁₀	e.m.a	1,59-1,63	1160, 1050, 1000, 754, 665, 594, 562, 521, 48, 424, 343, 281, 237
	Ultramariin	3Na ₂ O·3Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂ ·2Na ₂ S	e.m.a – tänapäev	1,5	982, 691, 657, 445
	Asuriit	2CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂	e.m.a – 18. sajand	1,730-1,838	3425, 1490, 1415, 1090, 952, 837, 817, 492, 457, 450, 403, 343, 308, 303, 252, 238
	Smalt	SiO ₂ + K ₂ O + CoO	14. saj – 20. saj	1,46-1,55	1027, 796, 777, 694, 456, 395, 365, 263
	Preisisinine	Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	1704 – 1970	1,56	2083, 1611, 1415, 1121, 1046, 982, 835, 603, 497, 259, 245
MUST, PRUUN	Koobaltsinine	CoO·Al ₂ O ₃	1803 – tänapäev	1,74	1091, 652, 564, 480, 431, 392, 234, 224
	Pruun ooker	Fe ₂ O ₃ ·nH ₂ O, savi, SiO ₂	e.m.a – tänapäev	1,8-2,2	3562, 3123, 1627, 987, 839, 817, 786, 665, 588, 489, 427, 414, 396, 371, 328, 286
	Umbra	Fe ₂ O ₃ + MnO ₂ + savi	e.m.a – tänapäev	2,2-2,3	3380, 1019, 519, 436, 394, 282
	Tahm	C	e.m.a – tänapäev	-	Puuduvad
	Luumust	C + Ca ₃ (PO ₄) ₂	e.m.a – tänapäev	1,65-1,70	2013, 1451, 1409, 1023, 960, 872, 699, 600, 559, 469, 348, 289, 273, 253, 239
VIINAMARJAMUST	Viinamarjamust	C	e.m.a – tänapäev	-	537, 470

Lisa 3

Linaseemneõli, šellakvaigu ja PVA IR spektrid ning nende interpretatsioonid



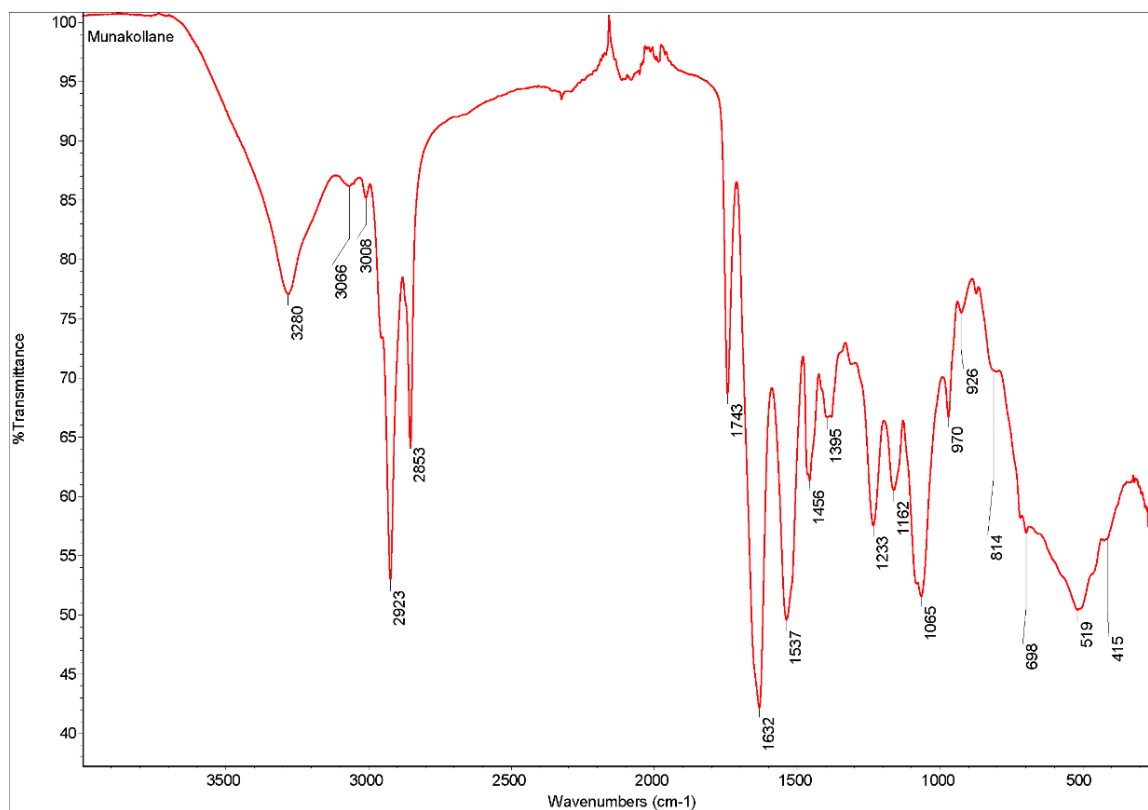
Joonis 1. Linaseemneõli, polüvinüülatsetaadi (PVA) ja pleegitatud šellakvaigu ATR-FT-IR spektrid [25]

Tabel 2. Linaseemneõli, PVA ja pleegitatud šellakvaigu IR spektrite interpretatsioonid [18,29]

Võnkumiste assigneering	Linaseemneõli [Lainearv (cm ⁻¹)]	PVA [Lainearv (cm ⁻¹)]	Šellakvaik [Lainearv (cm ⁻¹)]
O-H valentsvõnkumised	-	3500-3300	3550-3300
-CH=CH- rühma <i>cis</i> C-H valentsvõnkumine	3010	-	-
Alifaatsete C-H sidemete valentsvõnkumised	2923, 2853	2936	2920, 2851
C=O valentsvõnkumine	1742	1728	1708
Alifaatsete C-H sidemete deformatsioonvõnkumised	1461, 1376	1432, 1369	1470-1370
C-O ja C-O-C valentsvõnkumised	1240-1000	1230-900	1250-900
-CH=CH- <i>cis</i> C-H <i>out-of-plane</i> deformatsioonvõnkumine	720	-	721

Lisa 4

Munakollase IR spekter ja selle interpretatsioon



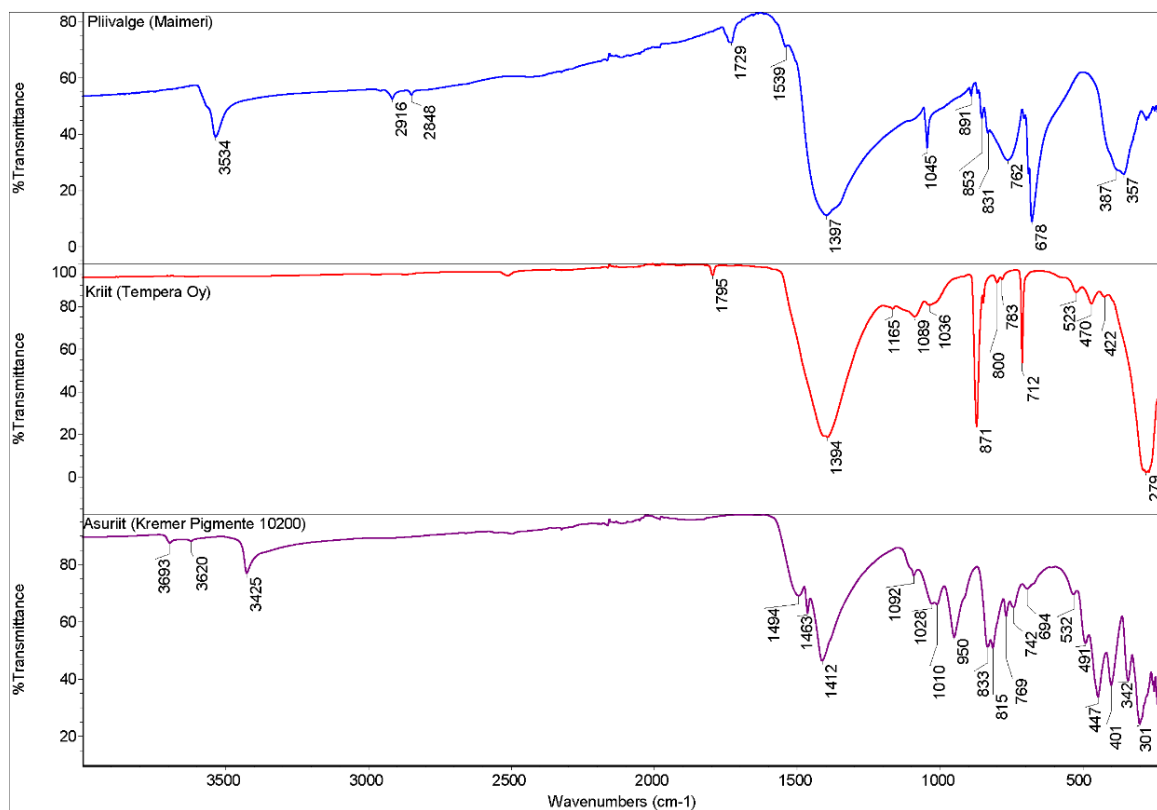
Joonis 2. Munakollase ATR-FT-IR spekter [25]

Tabel 3. Munakollase IR spektri interpretatsioon [18,29]

Võnkumiste assigneering	Lainearv (cm ⁻¹)
N-H valentsvõnkumised	3280, 3066
Alifaatsete C-H sidemete valentsvõnkumised	2923, 2853
Amiid I võnkumine (C=O valentsvõnkumine)	1632
Amiid II võnkumine (C=O ja C-N kombineeritud valentsvõnkumine)	1537
Alifaatsete C-H sidemete deformatsioonvõnkumised	1456, 1395
C-O ja C-O-C valentsvõnkumised	1240-1000

Lisa 5

Pliivalge, kriidi ja asuriidi IR spektrid ning interpretatsioonid



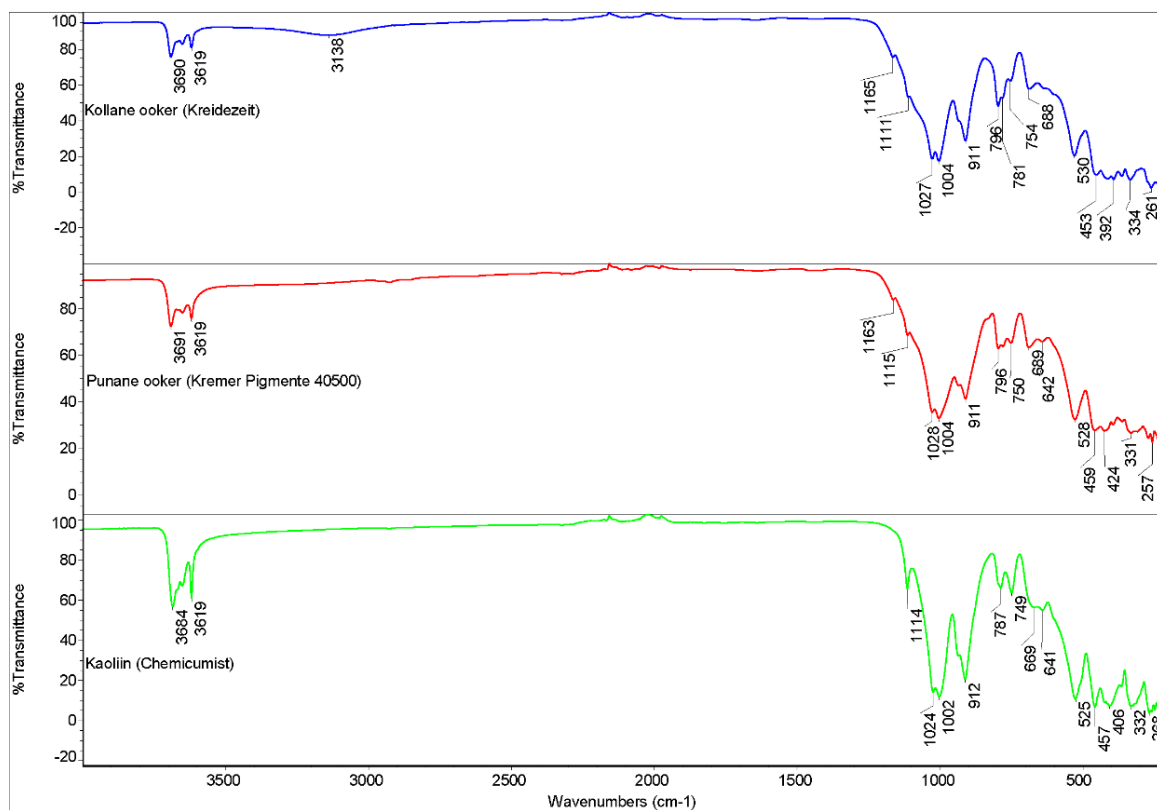
Joonis 3. Pliivalge, kriidi ja asuriidi ATR-FT-IR spektrid [25]

Tabel 4. Pliivalge, kriidi ja asuriidi IR spektrite interpretatsioonid [20,24,29,30]

Võnkumiste assigneering	Pliivalge ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) [Lainearv (cm^{-1})]	Kriit (CaCO_3) [Lainearv (cm^{-1})]	Asuriit ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) [Lainearv (cm^{-1})]
O-H valentsvõnkumine	3534	-	3425
O-H deformatsioonvõnkumised	1045	-	950
C-O valentsvõnkumised	1397	1394	1494, 1412
C-O deformatsioonvõnkumised	853, 831, 762, 678	871, 712	1092, 833, 817
Metall-O võnkumised	387, 357	279	491, 447, 401, 342, 301

Lisa 6

Kollase ookri, punase ookri ja kaoliini IR spektrid ning nende interpretatsioonid



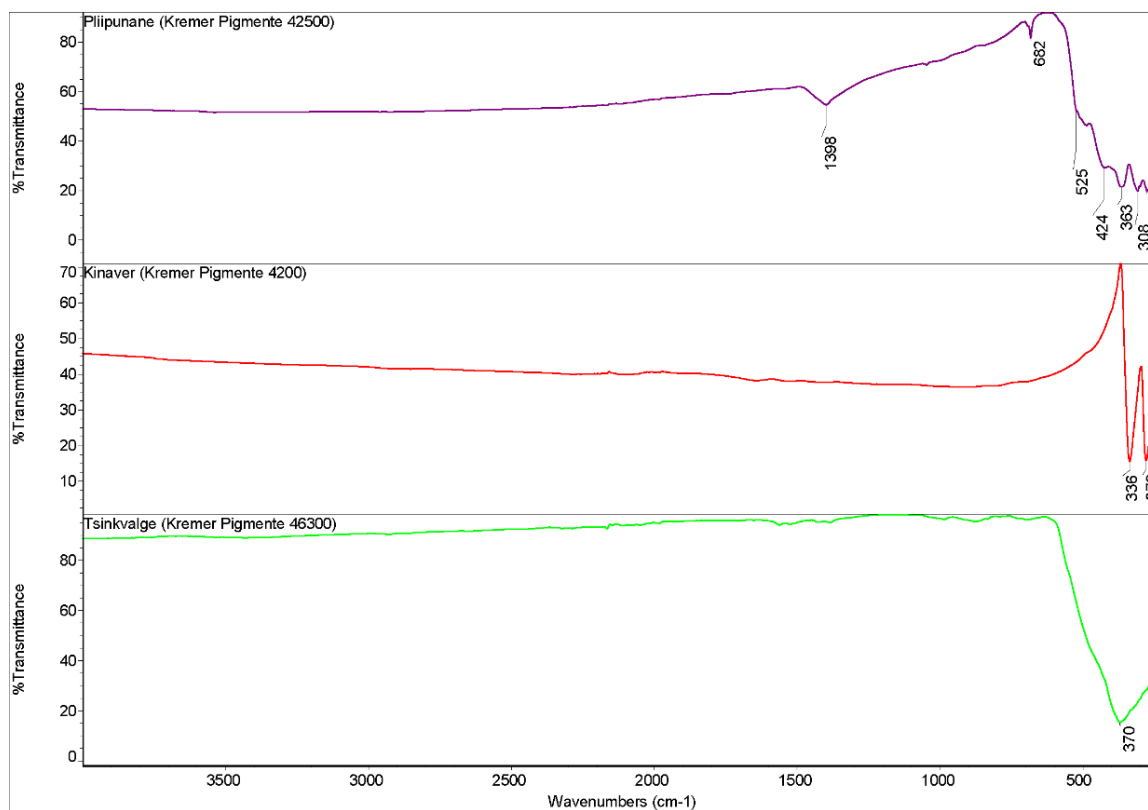
Joonis 4. Kollase ookri, punase ookri ja kaoliini ATR-FT-IR spektrid [25]

Tabel 5. Kollase ookri, punase ookri ja kaoliini IR spektrite interpretatsioonid [20,28,29,31]

Võnkumiste assigneering	Kollane ooker ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + silikaadid) [Lainearv (cm^{-1})]	Punane ooker (Fe_2O_3 + savi) [Lainearv (cm^{-1})]	Kaoliin ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) [Lainearv (cm^{-1})]
Al-O-H valentsvõnkumised	3700-3600	3700-3600	3700-3600
O-H valentsvõnkumised	3138	-	-
Si-O, Si-O-Al, valentsvõnkumised	1200-1000	1200-1000	1200-1000
Al-O-H deformatsioonvõnkumine	911	911	912
Si-O deformatsioonvõnkumised	800-600	800-600	800-600
Si-O-Al, Si-O deformatsioonvõnkumised	550-250	550-250	550-250
Fe-O neeldumised	550-250	550-250	-

Lisa 7

Pliipunase, kinaveri ja tsinkvalge IR spektrid ning nende interpretatsioonid



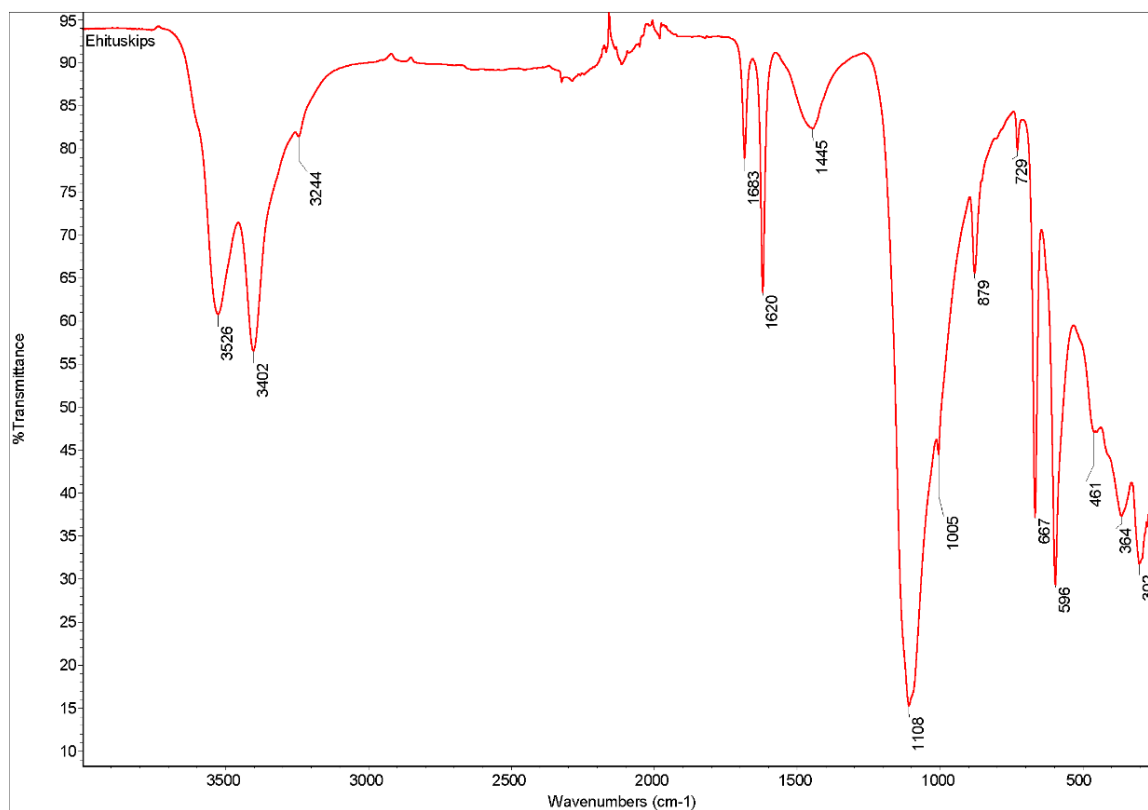
Joonis 5. Pliipunase, kinaveri ja tsinkvalge ATR-FT-IR spektrid [25]

Tabel 6. Pliipunase, kinaveri ja tsinkvalge IR spektrite interpretatsioonid [30–32]

Võnkumiste assigneering	Pliipunane (Pb ₃ O ₄) (+ PbCO ₃ jäägid) [Lainearv (cm ⁻¹)]	Kinaver (HgS) [Lainearv (cm ⁻¹)]	Tsinkvalge (ZnO) [Lainearv (cm ⁻¹)]
C-O valentsvõnkumised	1398	-	-
C-O deformatsioonvõnkumised	682	-	-
Metall-O	525-275	-	400-300
Metall-S		336, 278	

Lisa 8

Kipsi IR spekter ja selle interpretatsioon



Joonis 6. Kipsi ATR-FT-IR spekter [25]

Tabel 7. Kipsi IR spektri interpretatsioon [20]

Võnkumiste assigneering	Lainearv (cm ⁻¹)
O-H valentsvõnkumised	3526, 3402, 3244
O-H deformatsioonvõnkumised	1683, 1620
S-O valentsvõnkumine	1108
S-O deformatsioonvõnkumised	667, 596
Ca-O võnkumised (võib olla)	364, 302

Lisa 9



Foto 4. Skulptuur C-2 koos proovitükkide asukohtadega.

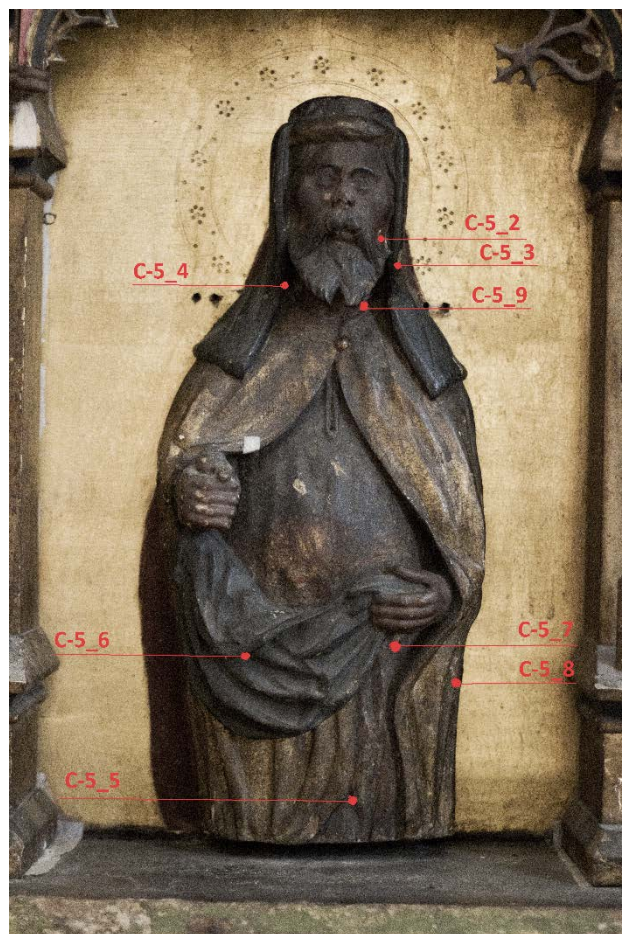
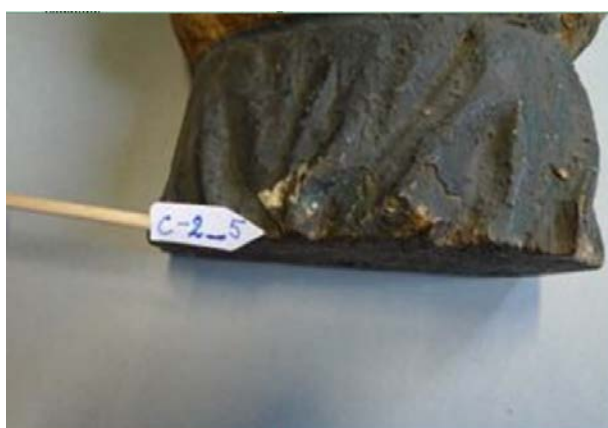


Foto 5. Skulptuur C-5 koos proovitükkide asukohtadega.

Lisa 10

Skulptuuri C-2 värviproovide asukohtade pildid



Lisa 11

Skulptuuri C-5 värviproovide asukohtade pildid



Lisa 12

Tabel 8. Skulptuuri C-2 analüüsitulemused

Proovi nr	Ristlõike kirjeldus	ATR-FT-IR spektromeetriga saadud tulemused (4000-225 cm ⁻¹)	SEM-EDS (karakteristlikud elemendid)	Järeldused
C-2_2	3 – kullakiht + mustusekiht	-	Au, Ag	Kuldne kiht koosneb õhukese kullakihi kaetud hõbedalehest.
	2 – kollane kiht	Pigment/täiteaine: kollane ooker (1100-950, 779, 595, 531, 467, 262), CaCO₃ (1450-1390, 874, 713), pliivalge (võib olla) (1450-1390, 681, 353), Sideaine: valguline aine (võib olla) (3500-3000, 2928, 2856, 1621, 1549), estri-tüüpi aine (1736, 1381, 1317, 1236, 1103, 725)	Kollane ooker: Fe, Si, Al, O CaCO₃: Ca, C, O Pliivalge: Pb, C, O Pliipunane: Pb, O	Kollane boolusekiht koosneb pigmentidest kollane ooker ja pliivalge ja/või pliipunane, täiteainest kriit või kaltsiit ning valgulisest sideainetest. Lisaks on kihis estri-tüüpi aine.
	1 – krundikiht	Täiteaine/krundi komponendid: CaCO₃ (1794, 1394, 871, 712, 281), silikaadid (1100-950, 735, 580, 519, 469) Sideaine: valguline aine (3500-3000, 2935, 2873, 1651, 1545*)	CaCO₃: Ca, C, O Pliivalge: Pb, C, O Silikaadid: Si, Fe, O, Al, Cl, K	Krundi puhul on tõenäoliselt tegu kriidikrundiga, mis sisaldab veel pliivalget ja silikaate. Sideaine on valguline.
C-2_3	3 – kullakiht + mustusekiht	-	Au, Ag	Kuldne kiht on õhukese kullakihi kaetud hõbedaleht.
	2 – kollane kiht	Pigment /täiteaine: silikaadid (1100-950, 781, 590, 485), CaCO₃ (1409, 873, 712) Sideaine: valguline aine (3500-3000, 3072, 2924, 2854, 1627, 1543, 1233, 1201, 1165, 1083)	Kollane ooker: Fe, O, Si, Al, Mg Pliivalge: Pb, C, O Pliipunane: Pb, O CaCO₃: Ca, C, O	Kollane boolusekiht sisaldab kollast ookrit, pliivalget ja/või pliipunast, CaCO ₃ ja valgulist sideainet.
	1 – krundikiht	Täiteaine/krundi komponendid: CaCO₃ (1794, 1450-1390, 871, 712, 289), silikaadid (1100-950, 520, 473), pliivalge (võib olla) (1450-1390, 681) Sideaine: valguline aine (3500-3000, 2918, 2850, 1643, 1547*, 1089)	CaCO₃: Ca, C, O Silikaadid: Si, Mg, Al, Fe, O, Cl	Krunt sisaldab CaCO ₃ , silikaate ja valgulist sideainet ning võib olla ka pliivalget.
C-2_4	3 – tumeroosa + mustusekiht	Pigment: pliivalge (3539, 1450-1390, 777, 679, 351), punane ooker (võib olla) (1100-950, 603, 550-250) Täiteaine: CaCO₃ (1450-1390, 872, 712) Sideaine: valguline aine (3500-3000, 2923, 2853, 1652, 1540), estri-tüüpi aine (3500-3000, 2923, 2853, 1732, 1326, 1164, 1090)	Pliivalge: Pb, C, O Pliipunane: Pb, O Punane ooker: Fe, O, Si, K, Al, Cl, P CaCO₃: Ca, C, O	Tumeroosa värvikihi puhul on tõenäoliselt tegu õli-temperavärviga, kus on pigmentideks punane ooker ja pliivalge ning välistada ei saa ka pliipunast. Täiteainena kasutati kriiti või kaltsiiti.
	2 – heleroosa kiht	Pigment/täiteaine: Pliivalge (3537, 1450-1390, 835, 776, 678, 354), silikaadid (1100-950, 602, 540, 472), CaCO₃ (1450-1390, 873) Sideaine: valguline aine (3500-3000, 3066, 2923, 2852, 1653, 1544), estri tüüpi aine (3500-3000, 2923, 2852, 1736, 1326, 1169)	Pliivalge: Pb, C, O CaCO₃: Ca, C, O Pliipunane: Pb, O	Heleroosa värvikiht on arvatavasti õli-temperavärv. Pigmentina on värvis kasutatud pliivalget ja tõenäoliselt roosa tooni saamiseks pliipunast ning täiteainena on kasutatud CaCO ₃ .

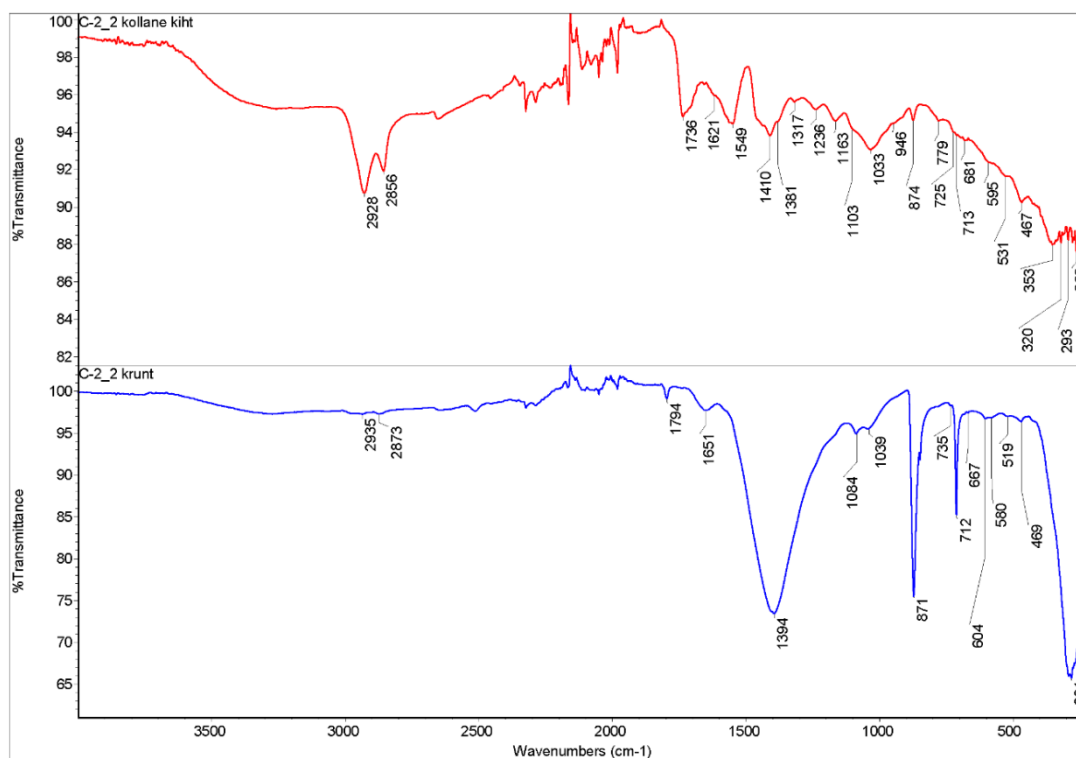
	1 – krundikiht	Täiteaine/krundi komponendid: CaCO₃ (1797, 1394, 870, 848, 782, 712, 280), silikaadid (1100-950, 604, 519, 469) Sideaine: valguline aine (3500-3000, 2927, 2856, 1655, 1562*), estri-tüüpi ained (3500-3000, 2927, 2856, 1738, 1705, 1176, 1086)	CaCO₃: Ca, C, O Pliivalge: Pb, C, O Silikaadid: Si, Mg, Al	Krunt on tõenäoliselt kriidikrunt, mis sisaldab veel silikaate ja pliivalget. Sideaineks on valguline aine. Lisaks sisaldab krunt estri-tüüpi ainet.
C-2_5	3 – tume kiht	Pigment/ täiteaine: silikaadid (1100-950, 769, 449, 396) , CaCO₃ (1450-1390, 873, 712, 300), kips (~3414, 1200-1050, 671, 599), pliivalge (võib olla) (3543, 1450-1390, 671) Sideaine: valguline aine (3500-3000, 2920, 2853, 1645, 1542*, 1323)	Silikaadid: Si, Fe, O, Al, K, Cl, Mg CaCO₃: Ca, C, O Pliivalge: Pb, C, O Kips: Ca, S, O	Tume kiht on tõenäoliselt temperavärvi kiht, mis sisaldab süsinikul põhinevat pigmenti, pliivalget, silikaate, kipsi ja CaCO ₃ .
	2 – sinine kiht	Pigment: asuriit (3421, 1494 1464, 1450-1390, , 1036, 949, 829, 814, 768, 739, 540, 488, 446, 396, 341, 299) Täiteaine: silikaadid (1112, 1100-1000, 585) Sideaine: valguline aine (2928, 2851, 1635, 1555*, 1319)	Asuriit: Cu, C, O Silikaadid: Si, Fe, O, Al, K, Cl CaCO₃: Ca, C, O Pliivalge?: Pb, C, O	Sinine värvikiht sisaldab asuriidil põhinevat temperavärvi, mis sisaldab täiteainena ka silikaate.
	1 – krundikiht	Täiteained/krundi komponendid: CaCO₃ (1795, 1408, 872, 846, 712, 291), kips (3539, 3403, 1117, 673, 602), silikaadid (1100-950, 778, 519, 472) Sideaine: valguline aine (3500-3000, 2983, 2873, 1644, 1564*)	CaCO₃: Ca, C, O Silikaadid: Si, Al, Cl, Mg Pliivalge: Pb, C, O Kips: Ca, S, O	Krunt sisaldab kriiti või kaltsiiti, kipsi, silikaate ja valgulist sideainet.
C-2_6	4 – valge kiht	Pigment/ täiteaine: tsinkvalge (400-300), pliivalge (1450-1390, 779, 681), silikaadid (1018, 914, 798, 779, 535, 463), CaCO₃ (1450-1390, 875, 714), kips (1100-1050, 668, 604) Sideaine: estri-tüüpi aine (3500-3000, 2923, 2853, 1737, 1670-1540 (karboksülaat), 1321, 1246, 1161, 1092, 721)	Tsinkvalge: Zn, O Tinavalge: Sn, O Pliivalge: Pb, C, O CaCO₃: Ca, C, O Silikaadid: Si, Al, Fe, Cl Kips: Ca, S, O	Valge värvikihi puhul on tegu õlivärviga, mis sisaldab tsinkvalget, tinavalget, pliivalget, CaCO ₃ , silikaate ja kipsi.
	3 – tume kiht	Pigment/ täiteaine: silikaadid (1100-950, 529, 468), CaCO₃ (1450-1390, 871, 712, ~303), pliivalge (1450-1390, 779, 680, 351) Sideaine: valguline aine (3500-3000, 2924, 2854, 1643, 1537), estri-tüüpi aine (3500-3000, 1710, 1252, 1169, 948, 928)	CaCO₃: Ca, C, O Silikaadid: Si, Na, Mg, Al	Antud tulemused viitavad õli-temperavärvile, mis sisaldab süsi, silikaate ja CaCO ₃ . Kiht on tugevalt seotud valge ja roosa kihiga ning selle täielik eraldamine oli keeruline. Arvestades proovi C-2_8 tulemusi ning kaela ja habeme ülesehituse sarnasusi, on tõenäoliselt tegu šellakvaigu kihiga.
	2 – heleroosa kiht	Pigment/täiteaine: Pliivalge (3541, 1450-1390, 837, 777, 679, 359), silikaadid (3697, 1100-950, 598, 520, 469, 326), CaCO₃ (1450-1390, 874, 719) Sideaine: valguline aine (3500-3000, 2924, 2853, 1628, 1540), estri tüüpi aine (3500-3000, 2924, 2853, 1734, 1705, 1319, 1250, 1163)	Pliivalge: Pb, C, O Pliipunane: Pb, O CaCO₃: Ca, C, O	Heleroosa originaalvärv on tõenäoliselt õli-temperavärv. Värv on kasutatud pigmentidena pliivalget ja arvatavasti ka pliipunast ning täiteaineteks on kaltsiumkarbonaat.

	1 – krundikiht	<p>Täiteained/krundi komponendid: CaCO₃ (1797, 1450-1390, 869, 712, 291), silikaadid (1100-950, , 474), pliivalge (võib olla) (1450-1390, 1042, 683) Sideaine: valguline aine (3500-3000, 2924, 2852, 1650, 1529*), estri-tüüp aine (3500-3000, 2924, 2852, 1740, 735)</p>	<p>CaCO₃: Ca, C, O Silikaadid: Na, Si, Mg, Al, Cl Pliivalge: Pb, C, O</p>	<p>Krunt on tõenäoliselt kriidikrunt, mis sisaldab ka silikaate ja pliivalget. Sideaineks on valguline aine. Lisaks sisaldab krunt ka estri-tüüpi ainet.</p>
C-2_7	2 – punane kiht + mustusekiht	<p>Pigment: kinaver (336, 278), pliivalge (1450-1390, 777, 679) Täiteaine: CaCO₃ (1450-1390, 873, 712, ~303), silikaadid (1100-950, 590, 547, 476, 237) Sideaine: valguline aine (3500-3000, 2922, 2851, 1628, 1533), estri tüüpi aine (3500-3000, 2922, 2851, 1709, 1250, 1163)</p>	<p>Kinaver: Hg, S Pliivalge: Pb, C, O CaCO₃: Ca, C, O Silikaadid: Si, Al</p>	<p>Punase värvi puhul on tõenäoliselt tegemist õli-temperavärviga. Pigmendina on kasutatud kinaveri ja pliivalget ning täiteainetena silikaate ja kaltsiumkarbonaati.</p>
	1 – krundikiht	<p>Täiteained/krundi komponendid: CaCO₃ (1795, 1393, 871, 712, 279), kips (võib olla) (1250-1050, 669, 601), silikaadid (1100-950, 469) Sideaine: valguline aine (3500-3000, 2925, 2852, 1647, 1554*), estri-tüüp aine (3500-3000, 2925, 2852, 1734, 1173)</p>	<p>CaCO₃: Ca, C, O Silikaadid: Si, Fe, O, Al, Mg Kips: Ca, S, O</p>	<p>Krunt sisaldab CaCO₃, silikaate ning võib olla ka kipsi. Sideaineks on valguline aine. Krunt sisaldab ka estri-tüüpi ainet</p>
C-2_8	3 – pruun kiht	<p>Pigmentid: umbra (1031, 899, 796, 779, 667, 526, 462, ~253), tsinkvalge (400-300) Täiteained: CaCO₃ (1410, 874, 714), kips (võib olla) (~1616, 1250-1050, 667, 594) Sideaine: estri-tüüpi aine (võib olla õli) (3500-3000, 2924, 2854, 1714, 1650-1540 (karboksülaad), 1454, 1323, 1240, 1161, 723)</p>	<p>Umbra: Fe, O, Mn, Si, Al, Mg, K, Cl CaCO₃: Ca, C, O Tsinkvalge: Zn, O Pliivalge: Pb, C, O</p>	<p>Pruun värvikiht on tõenäoliselt õlivärv, mis sisaldab pigmente umbra, tsinkvalge ja täiteainet kaltsiit või kriit.</p>
	2 – valge kiht	<p>Pigment/ täiteaine: tsinkvalge (400-300), silikaadid (1100-1000, 916, 791, 459, 447), CaCO₃ (1450-1390, 875, 714, 278) Sideaine: estri-tüüpi aine (3500-3000, 2922, 2852, 1740, 1600-1545 (karboksülaad), 1458, 1317, 1165, 721)</p>	<p>Tsinkvalge: Zn, O Tinavalge: Sn, O Pliivalge: Pb, C, O CaCO₃: Ca, C, O Silikaadid: Fe, O, Si, Cl</p>	<p>Valge värvikihi puhul on tegu õlivärviga, mis sisaldab tsinkvalget, tinavalget, pliivalget, CaCO₃ ja silikaate.</p>
	1 – pruunikas-kollane alumine kiht	<p>Šellak (3500-3000, 2923, 2853, 1705, 1639, 1549, 1460, 1410, 1377, 1232, 1167, 1112, 949, 933)</p> <p>Ülejäänud neeldumised on tingitud teistest kihtidest tulenevatest ebapuhtustest.</p>	<p>CaCO₃: Ca, C, O</p>	<p>Alumine kiht koosneb šellakvaigust.</p>

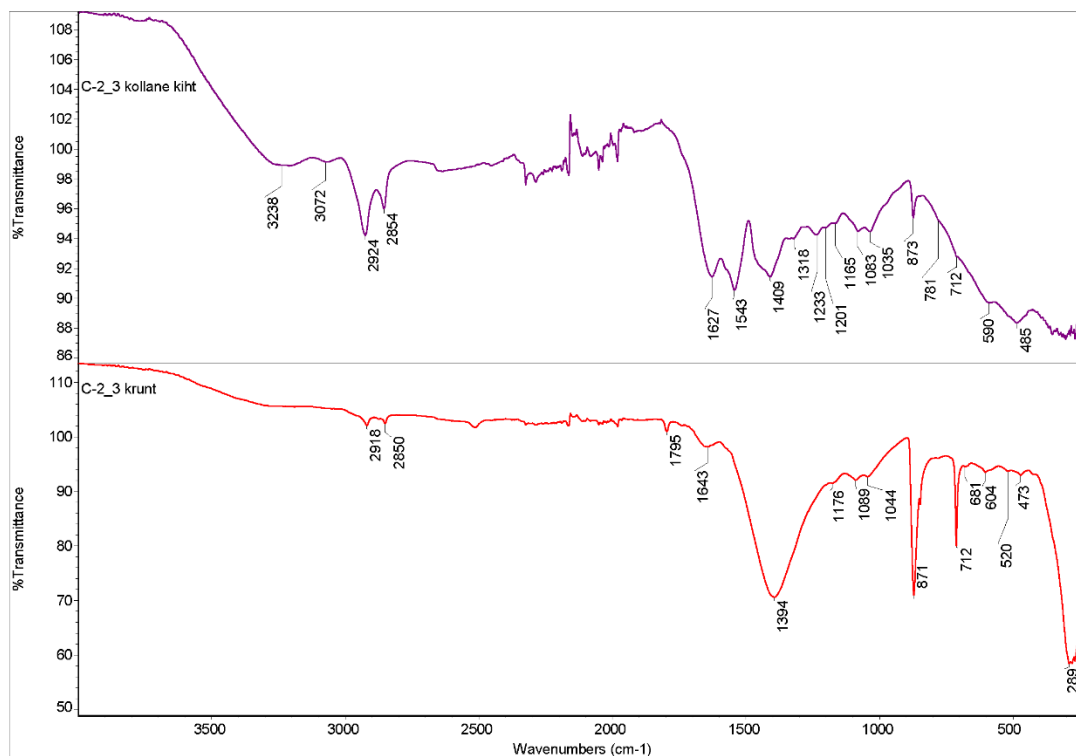
Tärniga neeldumised on saadud IR spektrite lahutamise teel. Krundikihtide spektrite korral lahutati puhta kriidi spekter.

Lisa 13

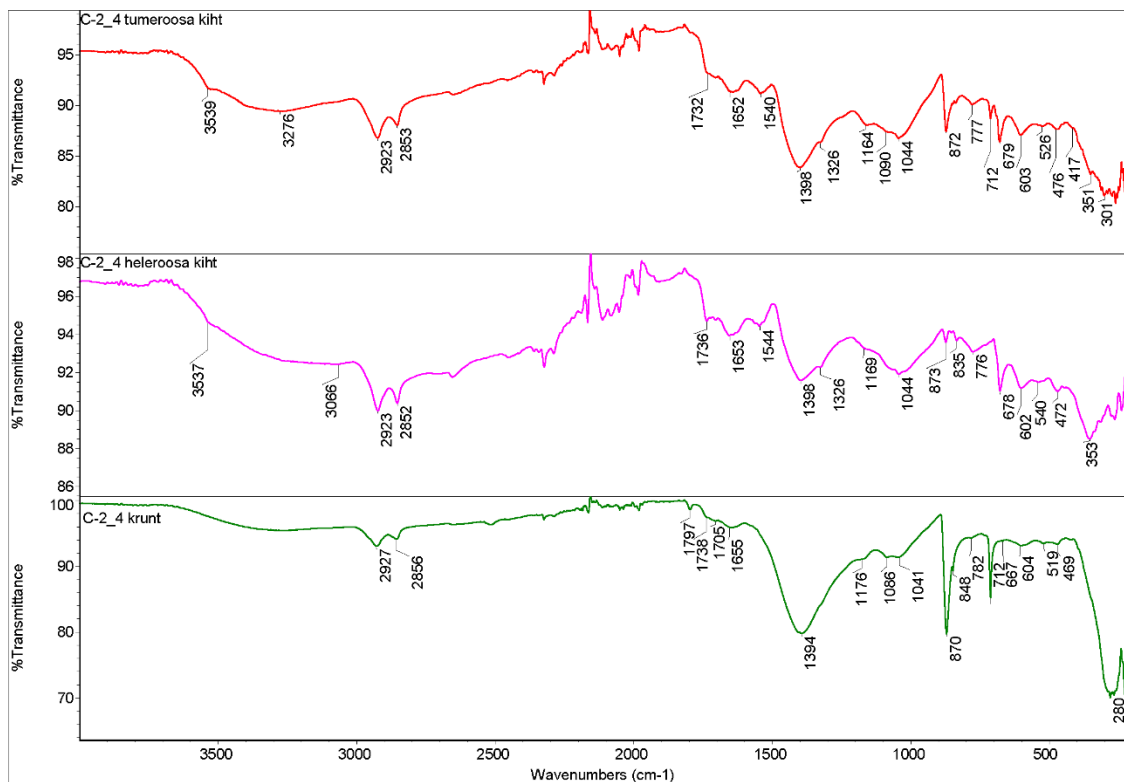
Skulptuurilt C-2 võetud proovide IR spektrid



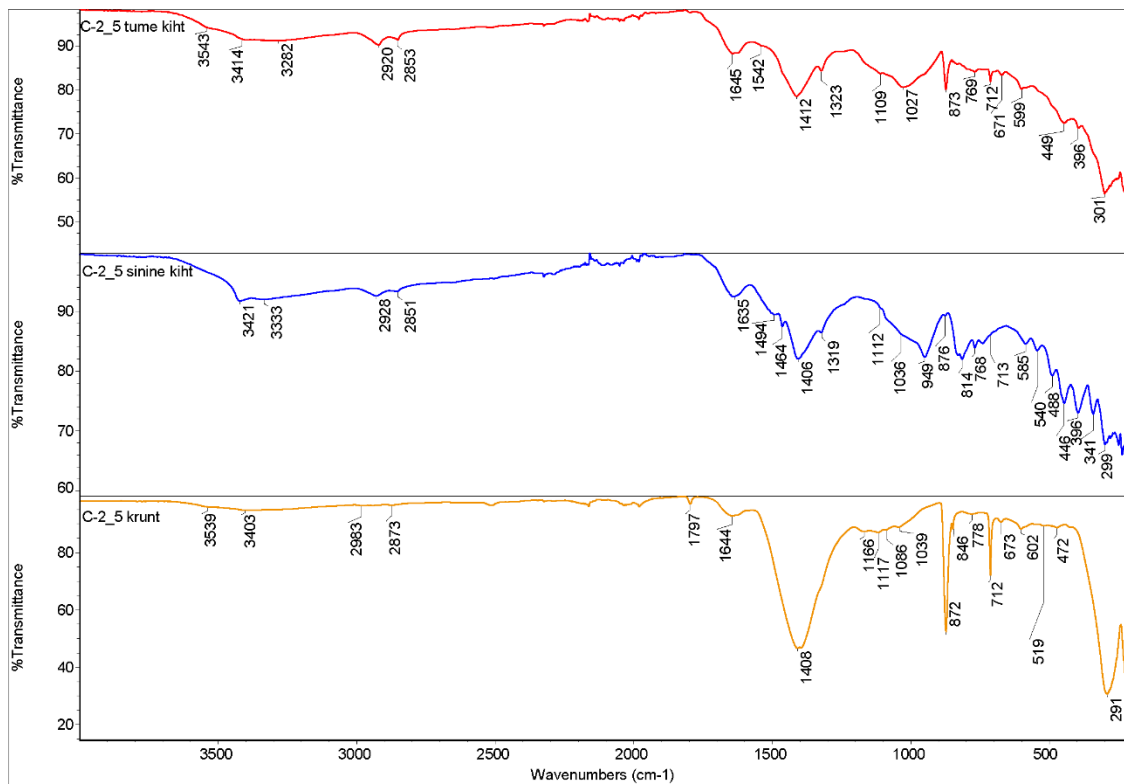
Joonis 7. Kuldselt rüütl võetud proovi C-2_2 ATR-FT-IR spektrid



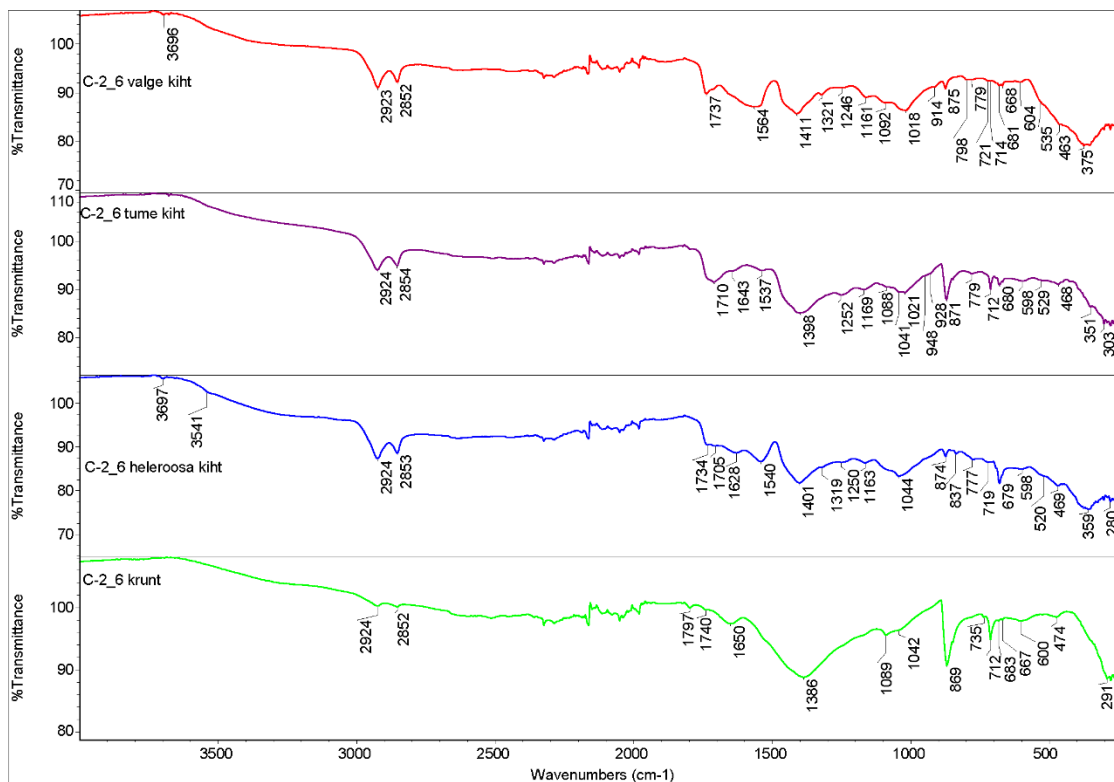
Joonis 8. Kuldselt rüütl võetud proovi C-2_3 ATR-FT-IR spektrid



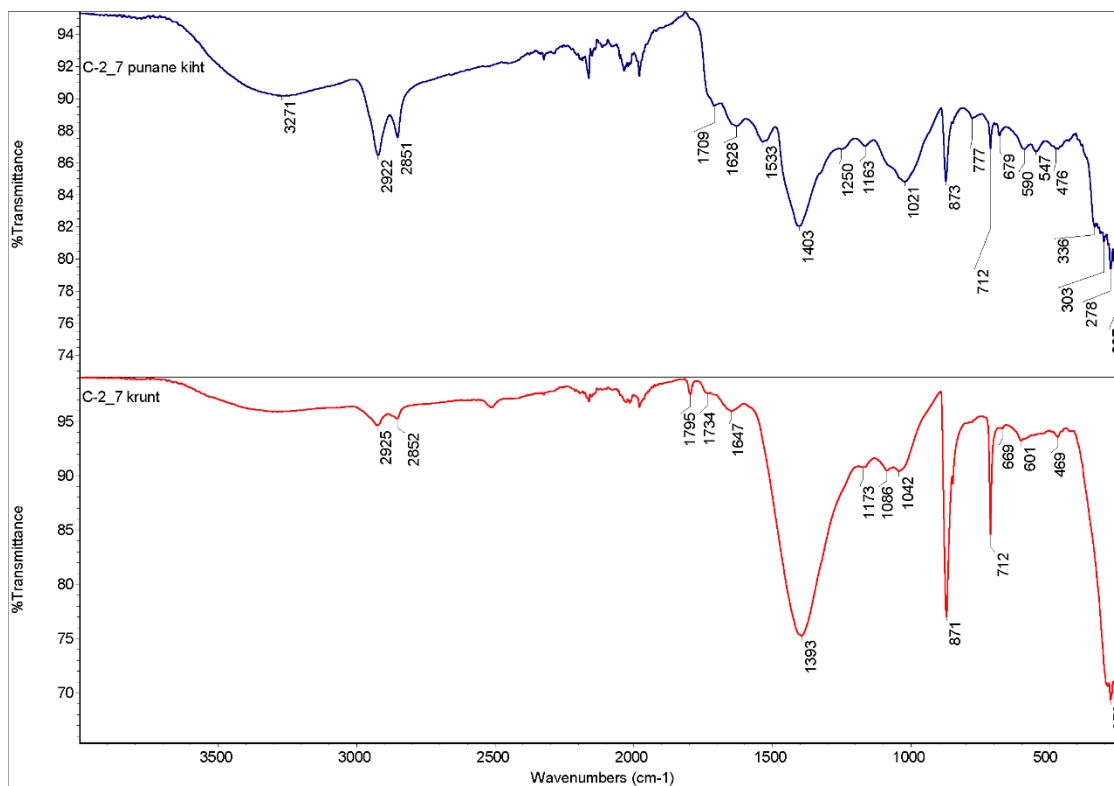
Joonis 9. Käelt võetud proovi C-2_4 IR spektrid



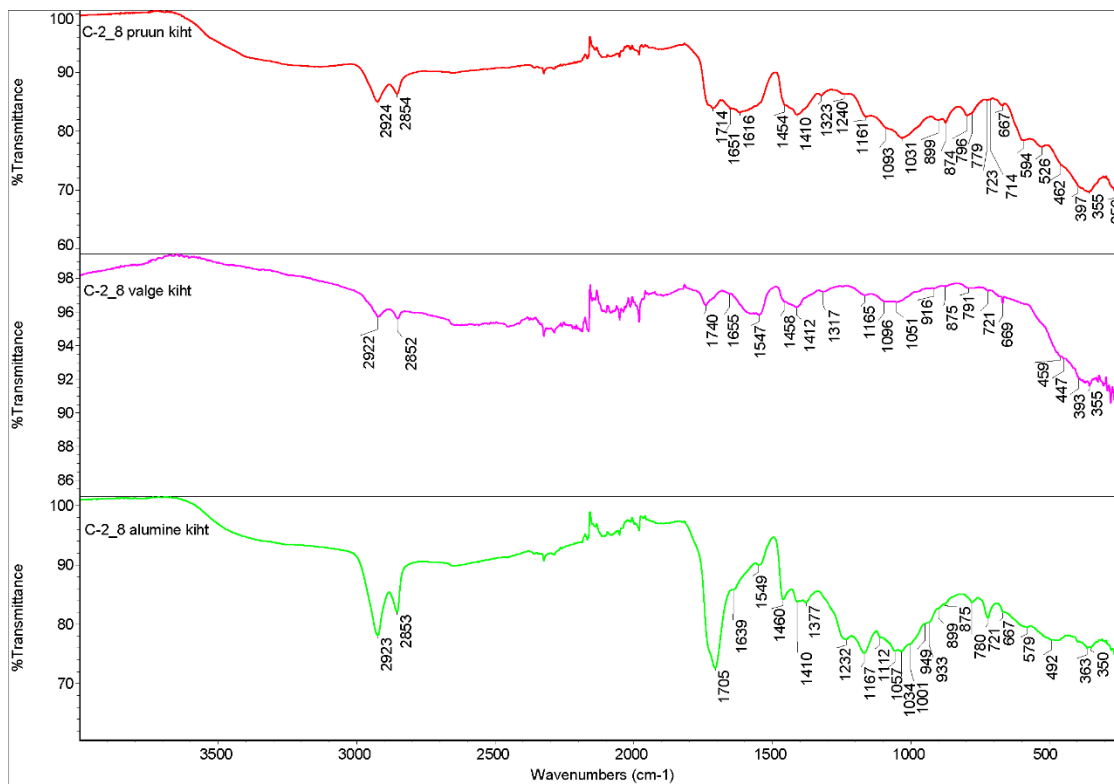
Joonis 10. Rüü siniselt alaosalt võetud proovi C-2_5 IR spektrid



Joonis 11. Kaelalt võetud proovi C-2_6 IR spektrid



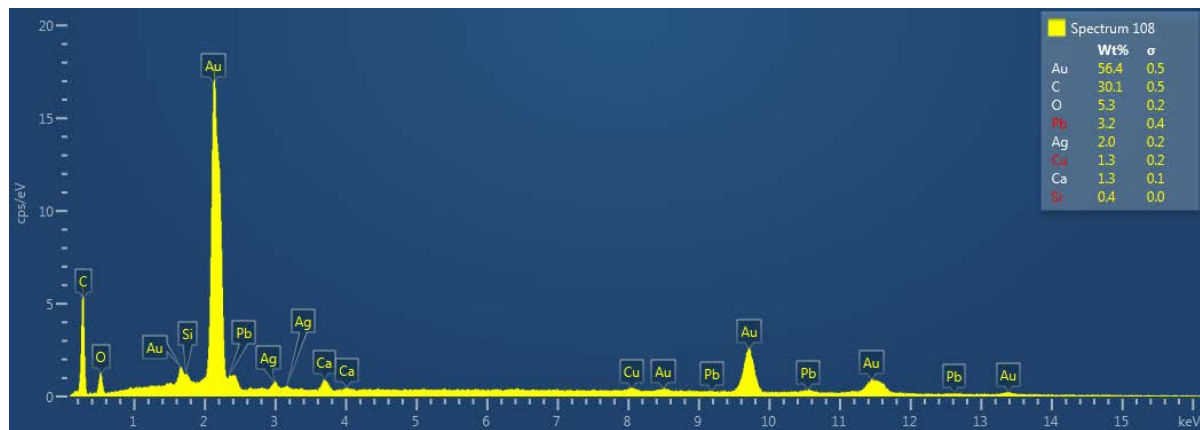
Joonis 12. Punaselt raamatult võetud proovi C-2_7 IR spektrid



Joonis 13. Habemelt võetud proovi C-2_8 IR spektrid

Lisa 14

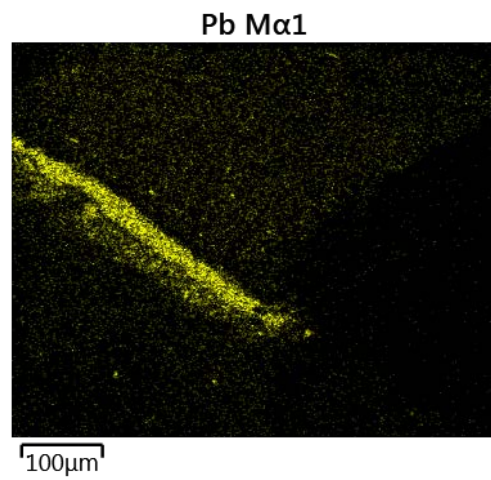
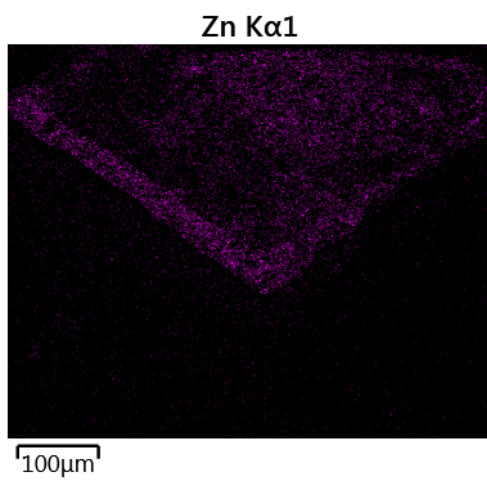
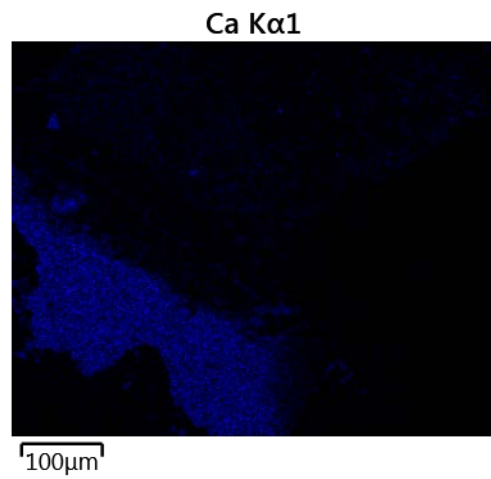
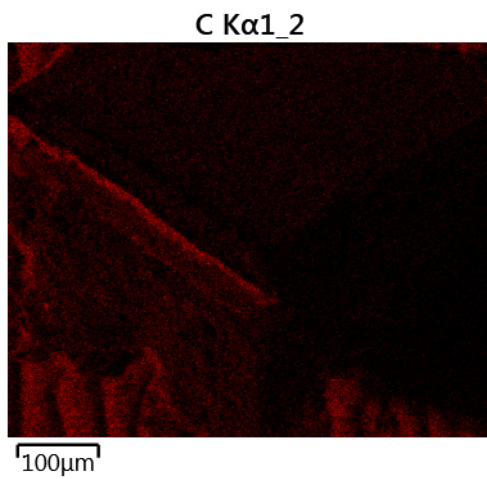
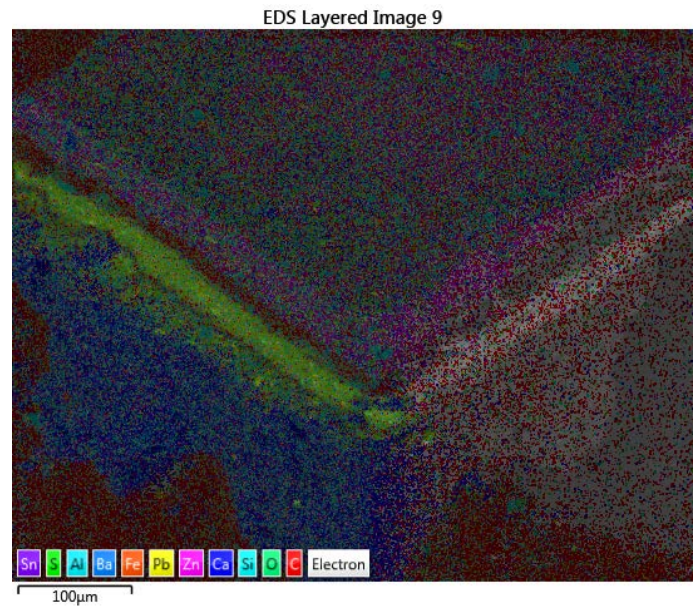
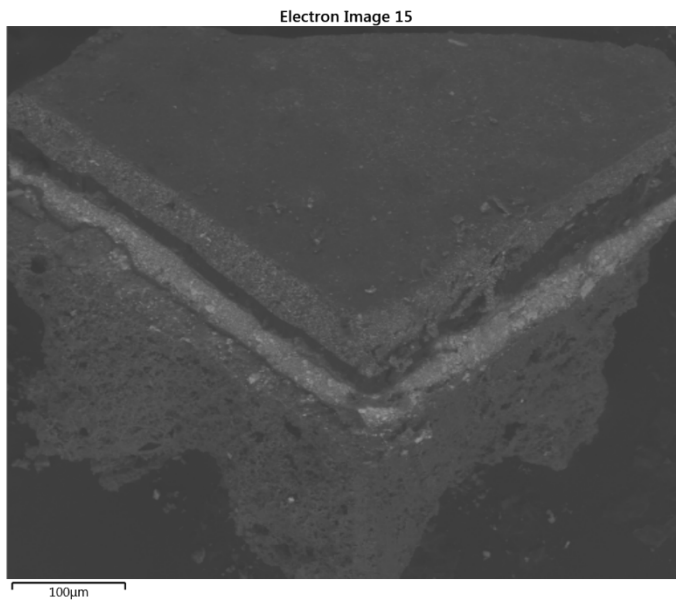
Proovi C-2_2 kuldse kihi SEM-EDS spekter



Joonis 14. Kuldse kihi võetud proovi C-2_2 kuldse kihi SEM-EDS spekter

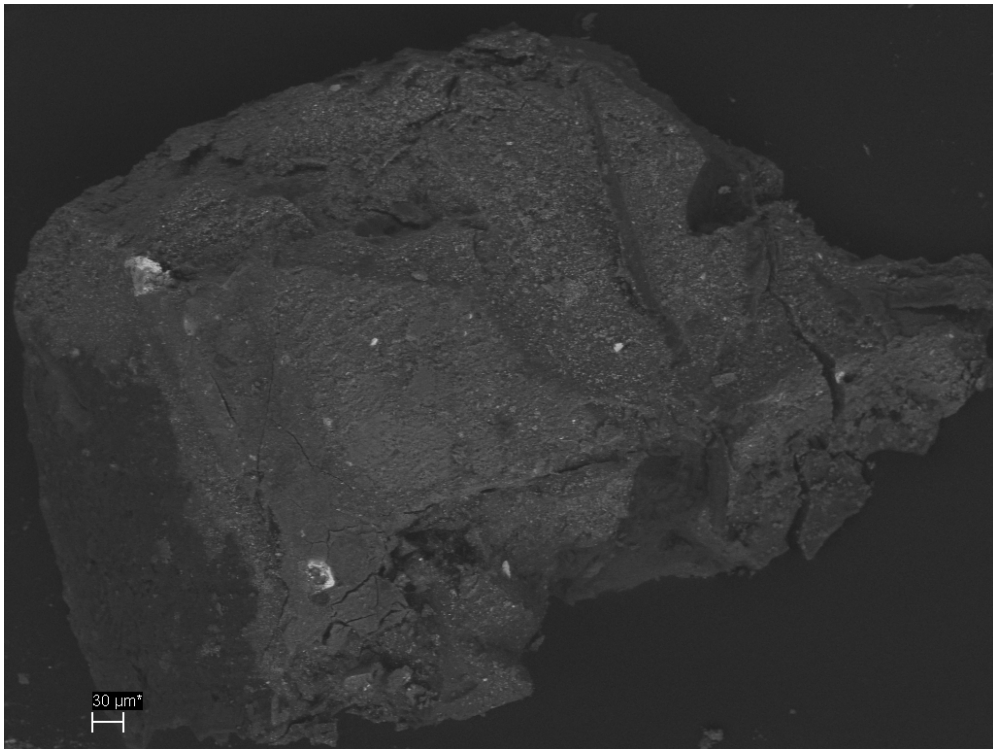
Lisa 15

Kaelalt võetud proovi C-2_6 SEM-EDS pilt ja kaardistus

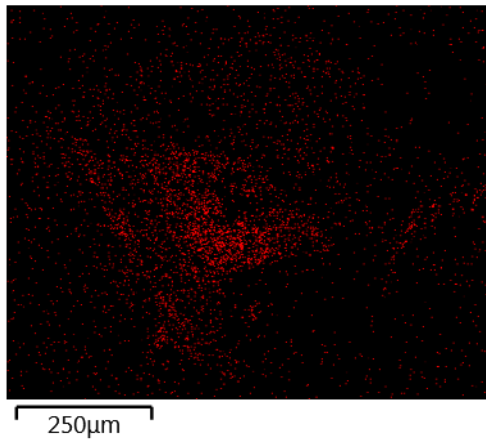


Lisa 16

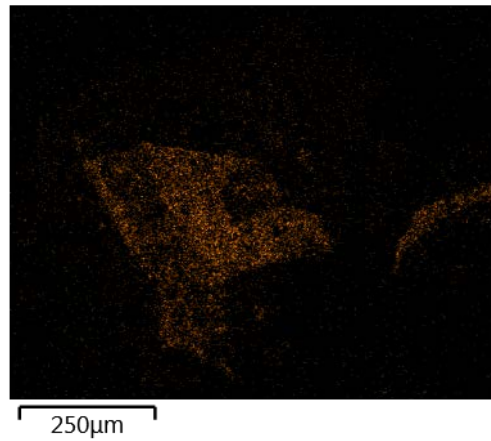
Habemelt võetud proovi C-2_8 SEM-EDS kaardistud ning pruuni ja valge kihi spektrid



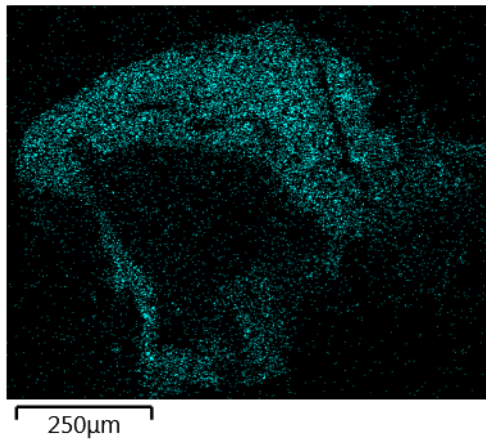
Mn K α 1



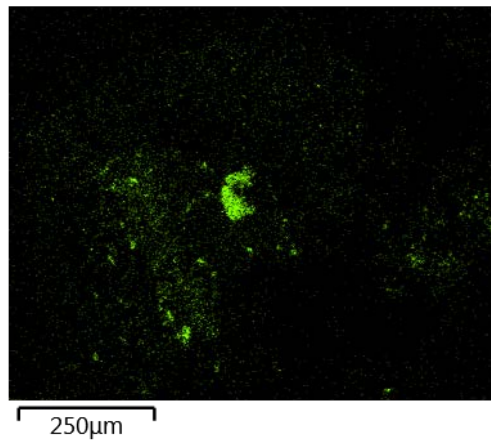
Fe K α 1

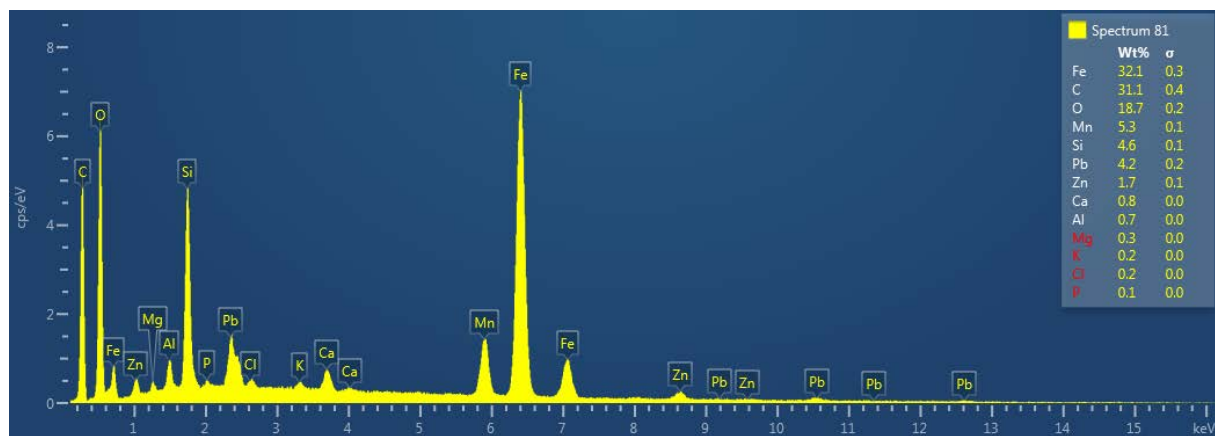


Zn K α 1

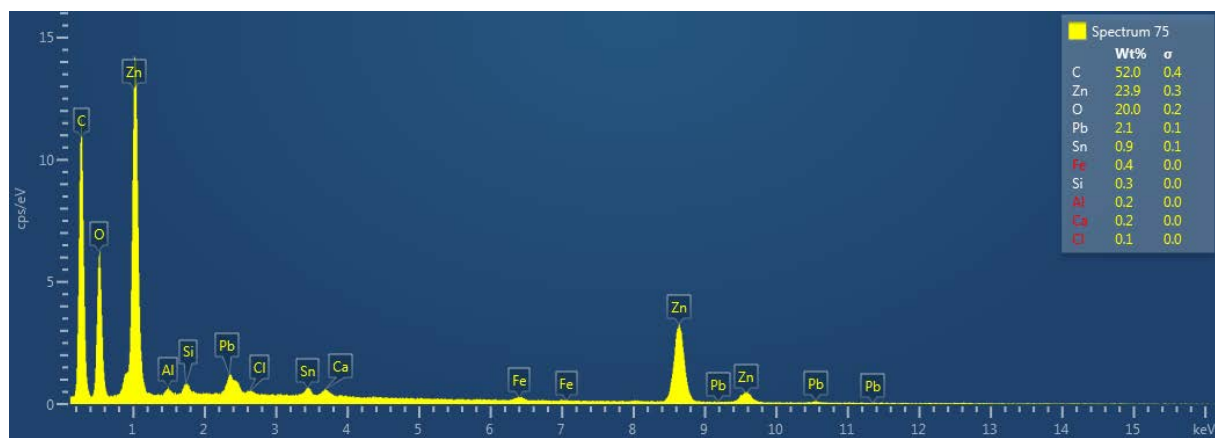


Ca K α 1





Joonis 15. Proovi C-2_8 pruuni kihi SEM-EDS spekter



Joonis 16. Proovi C-2_8 valge kihi SEM-EDS spekter

Lisa 17

Tabel 9. Skulptuuri C-5 analüüsitulemused

Proovi nr	Ristlõike kirjeldus	ATR-FT-IR spektromeetriga saadud tulemused (4000-225 cm ⁻¹)	SEM-EDS (karakteristlikud elemendid)	Järeldused
C-5_2	3 – tumeroosa + lisakiht (mustus + PVA)	Pigment: pliivalge (3541, neeldumine alas 1450-1390, 1045, 837, 779, 677, 349), punane ooker (520, 470, 447) Täiteaine: CaCO ₃ (neeldumine alas 1450-1390, 874, 713, ~312), kips (3409, ~1088, 677, 604) Sideaine: valguline aine (neeldumine alas 3500-3000, 2926, 2857, 1651, 1555) Konserveerimismaterjal: PVA (1732, 1373, 1235, 1088, 1022, 947, 604)	Pliivalge: Pb, C, O Pliipunane: Pb, O CaCO₃: Ca, C, O Kips: Ca, S, O Punane ooker: Fe, O, Al, Si, K	Tumeroosas kihis on kasutatud pigmente pliivalge ja punane ooker. Välistada ei saa pliipunase kasutamist. Täiteaineteks on CaCO ₃ ja kips ning sideaineks valguline aine. Välistada ei saa ka estri-tüüpi sideainet. Värvikiht sisaldab konserveerimis-materjali PVA.
	2 – heleroosa kiht	Pigment: Pliivalge (3537, 1450-1390, 1045, 837, 772, 679, 360), kinaver (võib olla) (273) Täiteaine: CaCO ₃ (1450-1390, 873, 712) Sideaine: valguline aine (3500-3000, 2924, 2854, 1625, 1539), estri-tüüpi aine (3500-3000, 2924, 2854, 1732, 1241, 1164, 1088)	Pliivalge: Pb, C, O Pliipunane: Pb, O Kinaver: Hg, S CaCO₃: Ca, C, O	Roosas kihis on pigmentideks pliivalge ja kinaver. Välistada ei saa pliipunase kasutust. Täiteainena on kasutatud CaCO ₃ ning sideainena valgulist ainet ja estri-tüüpi ainet.
	1 – krundikiht	Täiteaine/krundi komponendid: CaCO ₃ (1793, 1392, 1041, 870, 712, 280), pliivalge (1450-1390, 1041, 780, 680), silikaadid (neeldumised alas 1100-950, 523, 472) Sideaine: valguline aine (3500-3000, 2927, 2859, 1653, 1549*), estri-tüüpi aine (3500-3000, 2927, 2859, 1738, 1164, 1088)	CaCO₃: Ca, C, O Pliivalge: Pb, C, O Silikaadid: Al, Si, Mg, Cl, Fe	Krunt koosneb kriidist, pliivalgest ja silikaatidest. Sideaineks on valguline aine ja krunt sisaldab ka estri-tüüpi ainet.
C-5_3	3 – must kiht	Pigment/ täiteaine: silikaadid (3694, 1100-950, 774, 519, 465, 432), CaCO₃ (1412, 874, 712, 308), kips (~3537, 1200-1050, 672, 606) Sideaine: valguline aine (3500-3000, 2920, 2851, 1649, 1535), estri-tüüpi aine (3500-3000, 2920, 2851, 1721, 1309, 1237)	Silikaadid: Fe, O, Si, Al, Mg, K, Cl CaCO₃: Ca, C, O Kips: Ca, S, O Pliivalge: Pb, C, O	Värvi koostises on kasutatud tõenäoliselt süsinikul põhinevat pigmenti ning silikaate, CaCO ₃ ja kipsi. Sideained on valguline aine ja estri-tüüpi aine. MALDI-MS analüüs viitab šellakvaigule.
	2 – sinine kiht	Pigment: asuriit (3420, 1462, 1450-1390, 1090, 1032, 950, 833, 814, 769, 489, 447, 396, 340, 297) Täiteaine: CaCO ₃ (1450-1390, 873, 712) Sideaine: valguline aine (võib olla) (3078, 2929, 2853, 1638, 1324)	Asuriit: Cu, C, O CaCO₃: Ca, C, O Silikaadid: Si, Al, K, Cl, Fe Pliivalge: Pb, C, O	Sinises värvikihis on kasutatud pigmenti asuriit. Tõenäoliselt on sellel lisatud pliivalget ja kriiti. Sideainena on kasutatud valgulist ainet.
	1 – krundikiht	Täiteained/krundi komponendid: CaCO ₃ (1795, 1397, 871, 846, 712, 276), kips (võib olla) (1094, 669, 604), silikaadid (1100-950, 769, 580, 538, 457) Sideaine: valguline aine (3500-3000, 2928, 2853, 1639, 1560*)	CaCO₃: Ca, C, O Kips: Ca, S, O Silikaadid: Si, Mg, Al, Fe Pliivalge: Pb, C, O	Tegemist on kriiti ja silikaate sisaldava krundiga. Võimalik, et on ka kasutatud kipsi ja pliivalget. Sideaineks on valguline aine ja võib olla ka estri tüüpi aine.

C-5_4	2 – sinine kiht + mustusekiht	Pigment: asuriit (3423, 1498, 1464, 1450-1390, 1090, 1031, 950, 833, 815, 768, 741, 490, 447, 398, 340, 297, 251, 232) Täiteained: CaCO ₃ (1450-1390, 873, 712) Sideaine: valguline aine (võib olla) (3082, 2924, 2853, 1640, 1324, 1243)	Asuriit: Cu, C, O CaCO₃: Ca, C, O Silikaadid: Si, Al, K, Mg, Cl, Fe Pliivalge: Pb, C, O	Värv on kasutatud pigmenti asuriit ning tõenäoliselt ka pliivalget. Täiteaineteks on CaCO ₃ ning silikaadid. Sideaineks on valguline aine.
	1 – krundikiht	Täiteained/krundi komponendid: CaCO ₃ (1795, 1394, 1088, 872, 848, 712, 288), silikaadid (1100-1000, 520, 474), pliivalge (võib olla) (3538, 1450-1390, 674) Sideaine: valguline aine (võib olla) (3500-3000, 2936, 2872, 1648, 1163)	CaCO₃: Ca, C, O Silikaadid: Si, Cl Pliivalge: Pb, C, O	Tegemist on kriiti ja silikaate sisaldava krundiga. Krunt võib sisaldada ka pliivalget ja kipsi. Sideaineks on valguline aine.
C-5_5	4 – punane kiht + mustusekiht	Pigment: punane ooker (3702, 1035, 778, 519, 471, 411, 392, 367, 334, 311, 261) Täiteained: CaCO ₃ (1408, 872, , 712, 285), kips (3403, 1110, 669, 604, 295) Sideaine: valguline aine (3500-3000, 2922, 2852, 1647, 1626, 1537), estri-tüüpi aine (3500-3000, 2922, 2852, 1706, 1322, 1249, 1162)	Punane ooker: Fe, O, Si, Al, K, Mg CaCO₃: Ca, C, O Kips: Ca, S, O Pliipunane: Pb, O	Punases värvikihis on kasutatud pigmenti punane ooker, täiteaineid kaltsiumkarbonaat ja kips ning sideainetena valgulist ja estri-tüüpi ainet.
	3 – hõbedaleht	-	Ag	Päris hõbedast leht.
	2 – kollane kiht	Pigment: kollane ooker (3698, 1034, 1012, 526, 469, 426, 362, 264) Täiteained: CaCO ₃ (1403, 871, 782, 712, ~285), kips (võib olla) (1111, 664, 604) Sideaine: valguline aine (3500-3000, 2924, 2853, 1625, 1536), estri-tüüpi aine (3500-3000, 2924, 2853, 1705, 1317, 1252, 1166)	Kollane ooker: Fe, O, Si, Al, K, Mg, Na, CaCO₃: Ca, C, O Kips: Ca, S, O	Kollane värv koosneb pigmendist kollane ooker, täiteainest CaCO ₃ (võib olla ka kips) ning valgulisest ja estri-tüüpi sideainest.
	1 – krundikiht	Täiteained/krundi komponendid: CaCO ₃ (1795, 1397, 1086, 1044, 870, 712, 280), silikaadid (1100-1000, 782, 519, 471, 428) Sideaine: valguline aine (3500-3000, 2930, 2855, 1656, 1547*, 1166)	CaCO₃: Ca, C, O Kips: Ca, S, O Silikaadid: Si, Al, Mg Pliivalge: Pb, C, O	Krundi moodustavad kriit ja silikaadid. Koostises võivad olla ka pliivalge ja kips (SEM-EDS tulemused). Sideaineks on valguline aine.
C-5_6	3 – tume kiht + mustusekiht	Täiteained/mustus: CaCO ₃ (1416, 874, 712, 309), kips (võib olla) (1621, 1200-1050, 670, 601), silikaadid (1100-1000, 514, 466, 425, 396) Sideaine: valguline aine (3500-3000, 2919, 2853, 1640, 1552) Konserveerimismaterjal: PVA (1733, 1373, 1321, 1236, 1024, 948, 778, 601, 396)	Pigment: Cu, C, O CaCO₃: Ca, C, O Kips: Ca, S, O Silikaadid: Si, Cl, Fe, Al, K, Mg Pliivalge: Pb, C, O	Antud kihi puhul on tõenäoliselt tegu mustuse (CaCO ₃ , kips, silikaadid) ja PVA seguga. Valguline aine tuleneb tõenäoliselt värvikihist.
	2 – roheline kiht	Täiteaine: CaCO ₃ (1417, 871, 712, 473, ~300), kips (võib olla) (1173, 667, 603) Sideaine: valguline aine (võib olla) (3500-3000, 2931, 2857, 1652, 1538) Konserveerimismaterjal: PVA (1733, 1372, 1233, 1086, 1022, 946, 793, 629, 603, 395)	Pigment: Cu, C, O CaCO₃: Ca, C, O Kips: Ca, S, O Silikaadid: Cl, Si	Rohelise värvi saab kiht tõenäoliselt pigmendist malahhiit või vaseroheline. Täiteaineteks on CaCO ₃ ja kips. Sideaineks on valguline aine, kuid ei saa välistada ka estri-tüüpi sideaine kasutust. Proov on läbi imbunud PVA-st, mis segab pigmendi ja sideainete määramist.

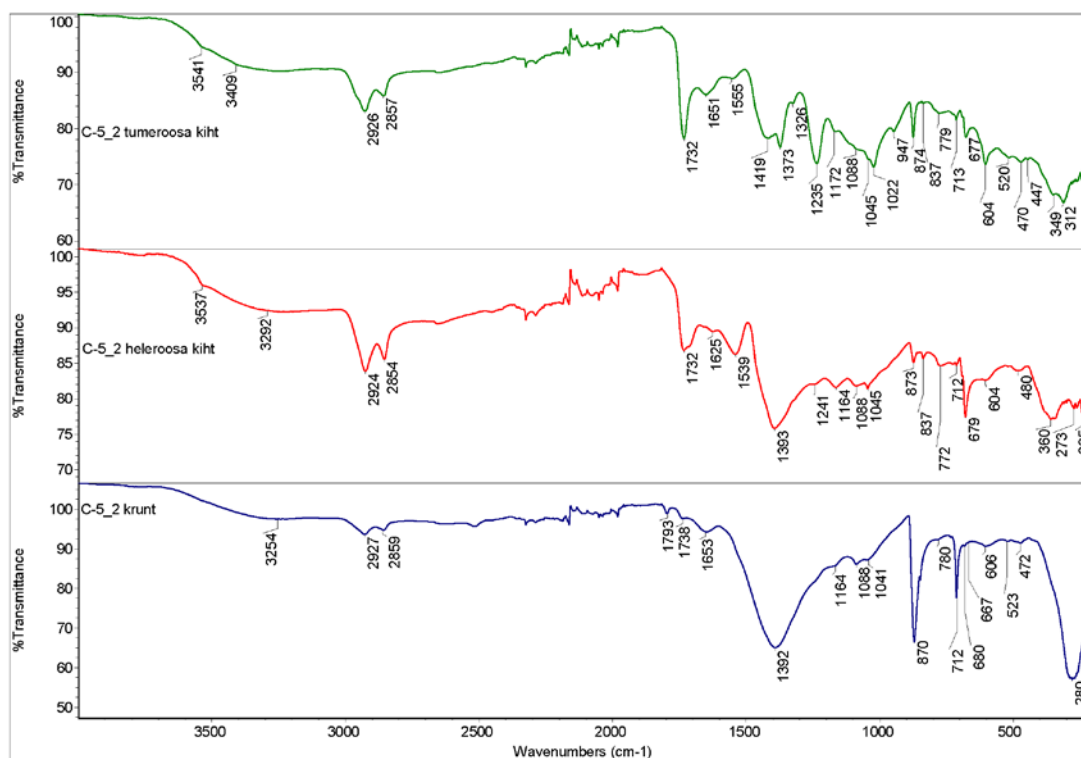
	1 – krundikiht	Täiteained/krundi komponendid: CaCO₃ (1795, 1408, 1079, 871, 712, 281), silikaadid (1100-1000, 522, 471, 426) Sideaine: valguline aine (3500-3000, 2922, 2851, 1645, 1555*, 1322, 1241) Konserveerimismaterjal: PVA (1732, 1241, 1027, 778, 632, 604)	CaCO₃: Ca, C, O Kips: Ca, S, O Silikaadid: Si, Cl	Tegu on kriiti ja silikaate sisaldava krundiga, kus on sideaineks valguline aine. Krunt sisaldab ka PVA-d.
C-5_7	4 – punane kiht + mustusekiht	Pigment: punane ooker (1100-950, 799, 778, 536, 469, 413, 356) Täiteained: CaCO₃ (1410, 873, 712), kips (võib olla) (1200-1050, 667, 600) Sideaine: valguline aine (3500-3000, 2922, 2852, 1620, 1538,), estri-tüüpi aine (3500-3000, 1732, 1377, 1319, 1243, 1162, 1100-950)	Punane ooker: Fe, O, Si, Al, Na, Mg, K CaCO₃: Ca, C, O Kips: Ca, S, O	Punases kihis kasutati pigmendina punast ookrit, sideainetena valgulist ainet ja estri tüüpi ainet ning täitaineid CaCO ₃ ja kips. Tegemist on tõenäoliselt õli-temperavärviga.
	3 – hõbedaleht	-	Ag	Puhtast hõbedast leht.
	2 – kollane kiht	Pigment: kollane ooker (1100-950, 912, 800, 526, 467, 411, 355) Täiteained: CaCO₃ (1410, 874, 714), Sideaine: valguline aine (võib olla) (3500-3000, 2924, 2854, 1621, 1544), estri-tüüpi aine (3500-3000, 1732, 1713, 1456, 1377, 1319, 1244, 1163)	Ooker: Fe, O Si, Al CaCO₃: Ca, C, O Pliipunane: Pb, O	Kollane boolusekiht koosneb kollasest ookrist, tõenäoliselt pliipunasest (või pliivalgest), CaCO ₃ ning valgulisest ja estri-tüüpi sideainetest.
	1 – krundikiht	Täiteained/krundi komponendid: CaCO₃ (1796, 1393, 871, 712, 281), silikaadid (1100-950, 604, 580, 471) Sideaine: valguline aine (3500-3000, 2924, 2870, 1649, 1560*), estri-tüüpi aine (võib olla) (3500-3000, 2924, 2870, 1738)	CaCO₃: Ca, C, O Kips: Ca, S, O Silikaatne aine: Si, Mg, Al, Cl	Krunt sisaldab CaCO ₃ , silikaate ning valgulist sideainet. Võib olla sisaldab kiht ka kipsi ja estri-tüüpi ainet.
C-5_8	3 – kullakiht + mustusekiht	-	Au	Puhtast kullast leht.
	2 – kollane kiht	Pigment: Kollane ooker (1032, 777, 511, 465, 419, 394, 366, 262) Täiteaine: CaCO₃ (1450-1390, 873, 712, 304), kips (3541, 3394, 1250-1050, 671, 600) Sideaine: valguline aine (3500-3000, 2922, 2852, 1636, 1558), estri tüüpi aine (3500-3000, 2922, 2852, 1706, 1321, 1232, 1146)	Kollane ooker: Fe, O, Si, Al Pliipunane: Pb, O CaCO₃: Ca, C, O Kips: Ca, S, O	Boolusekiht saab oma värvi kollasest ookrist ja pliipunasest. Täiteaineteks on CaCO ₃ ja kips ning sideaineteks valguline ja estri-tüüpi aine.
	1 – krundikiht	Täiteaine/krundi komponendid: CaCO₃ (1795, 1409, 871, 712, 277), silikaadid (1100-950, 779, 517, 471, 425) Sideaine: valguline aine (3500-3000, 2926, 1643, 1564*, 1251)	CaCO₃: Ca, C, O Silikaadid: Si, Al	Krunt sisaldab CaCO ₃ , silikaate ja valgulist sideainet.
C-5_9	3 – tumeroosa kiht + mustusekiht	Pigment: pliivalge (3537, 1450-1390, 778, 674), punane ooker (1100-950, 603, 546, 519, 466, 425, 396) Täiteaine: CaCO₃ (1450-1390, 874, 714, ~300) Sideaine: valguline aine (3500-3000, 2927 2853, 1640, 1559), estri-tüüpi aine (3500-3000, 2927 2853, 1710, 1322, 1234, 1143)	Pliivalge: Pb, C, O Pliipunane: Pb, O Punane ooker: Si, Fe, K CaCO₃: Ca, C, O	Tumeroosas kihis on kasutatud pigmente pliivalge ja punane ooker. Välistada ei saa pliipunase kasutamist. Täiteaineks on CaCO ₃ ning sideaineteks valguline aine ja estri-tüüpi aine.

2 – heleroosa kiht	Pigment/täiteaine: pliivalge (3535, 1450-1390, 1045, 837, 776, 679, 351), silikaadid (1100-1000, 597, 551, 493, 249), CaCO₃ (1450-1390, 873, 712, 278) Sideaine: estri tüüpi aine (3500-3000, 2924, 2853, 1732, 1162, 1086)	Pliivalge: Pb, C, O Pliipunane: Pb, O CaCO₃: Ca, C, O	Roosas kihis on pigmentideks pliivalge ja tõenäoliselt ka pliipunane. Täiteainena on kasutatud CaCO ₃ ning sideainetena valgulist ja estri-tüüpi aineid.
1 – krundikiht	Täiteaine/krundi komponendid: CaCO₃ (1795, 1394, 871, 848, 712, 281), silikaadid (1100-1000, 778, 523, 474) Sideaine: valguline aine (3500-3000, 2928, 2855, 1649, 1562*), estri-tüüpi aine (3500-3000, 2928, 2855, 1740, 1164, 1088)	CaCO₃: Ca, C, O Silikaadid: Si, Mg, Al Pliivalge: Pb, C, O	Tegu on tõenäoliselt kriidikrundiga, mis sisaldab ka silikaate ja võib olla pliivalget. Sideainena on kasutatud valgulist ainet. Krundis on ka estri-tüüpi ainet.

Tärniga neeldumised on saadud spektrite lahutamise teel. Krundikihtide spektrite korral lahutati puhta kriidi spekter.

Lisa 18

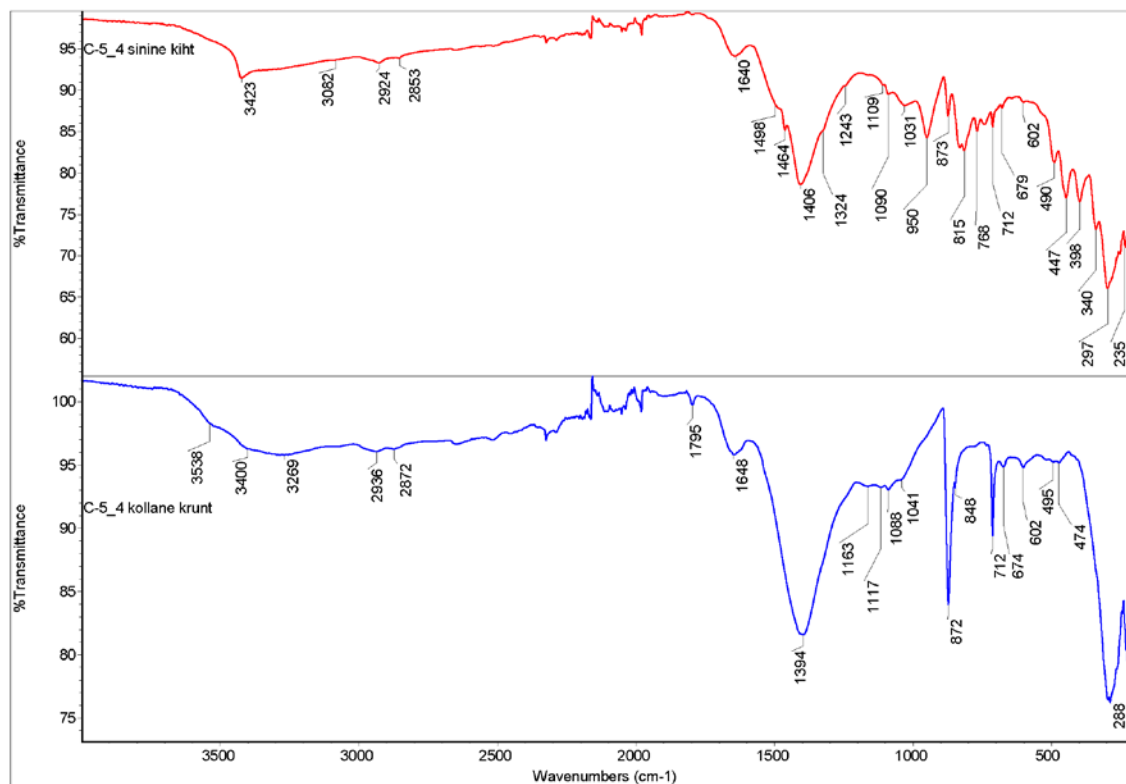
Skulptuurilt C-5 võetud proovide IR spektrid



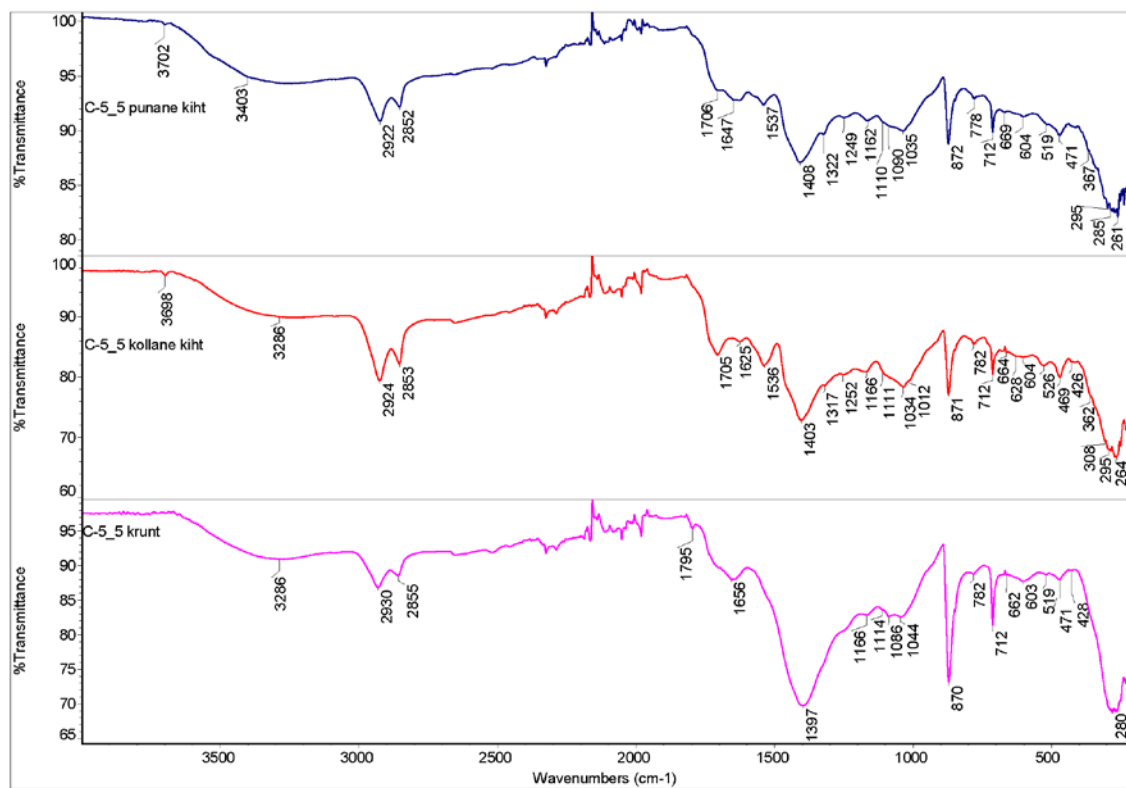
Joonis 17. Põselt võetud proovi C-5_2 IR spektrid



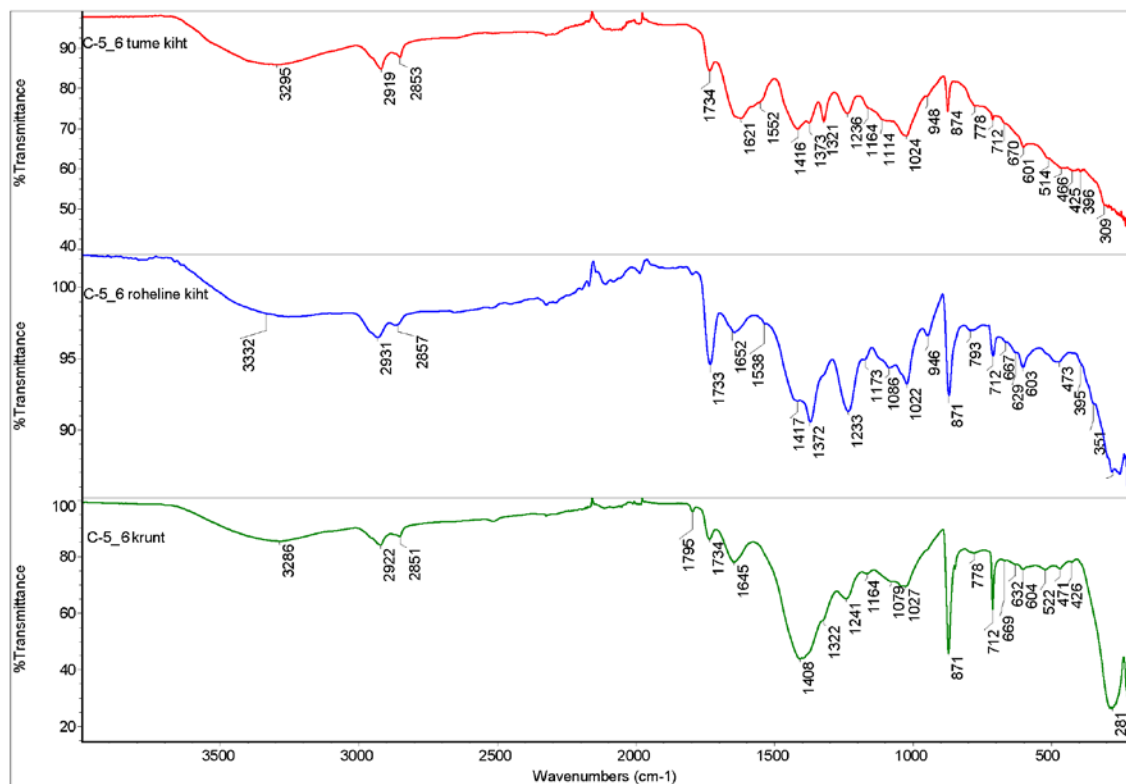
Joonis 18. Peakattelt võetud proovi C-5_3 IR spektrid



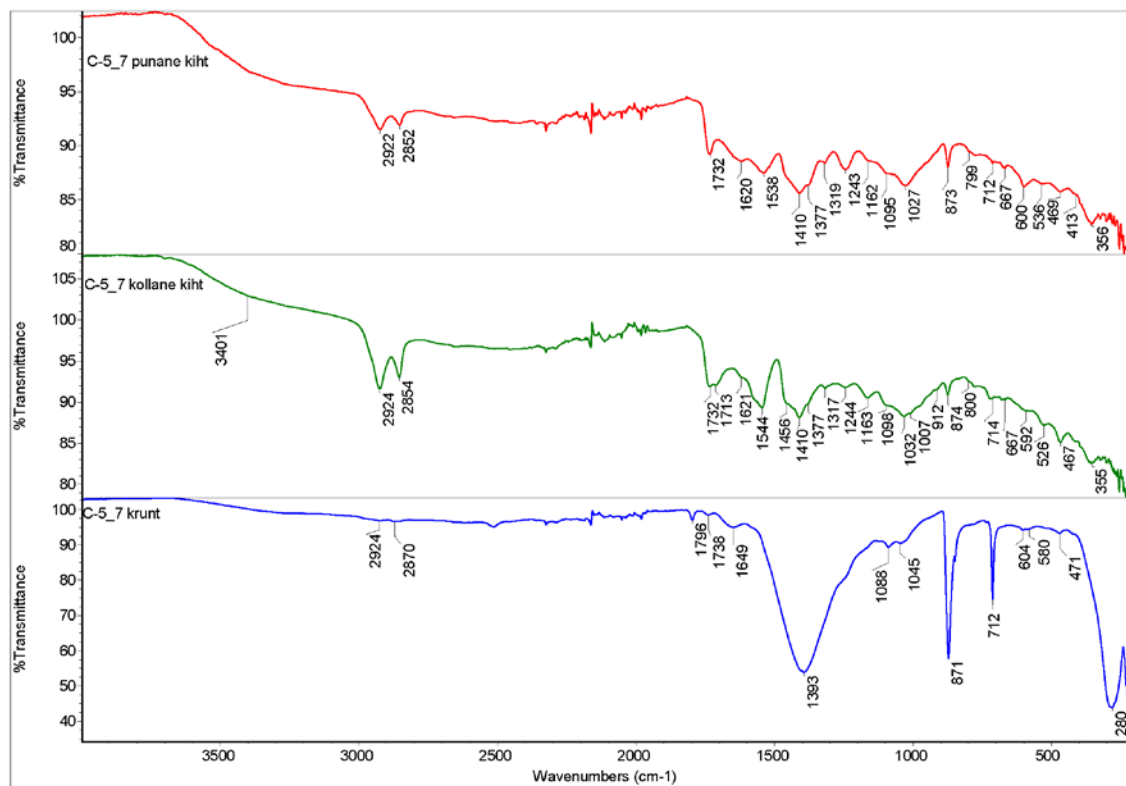
Joonis 19. Peakattelt võetud proovi C-5_4 IR spekter



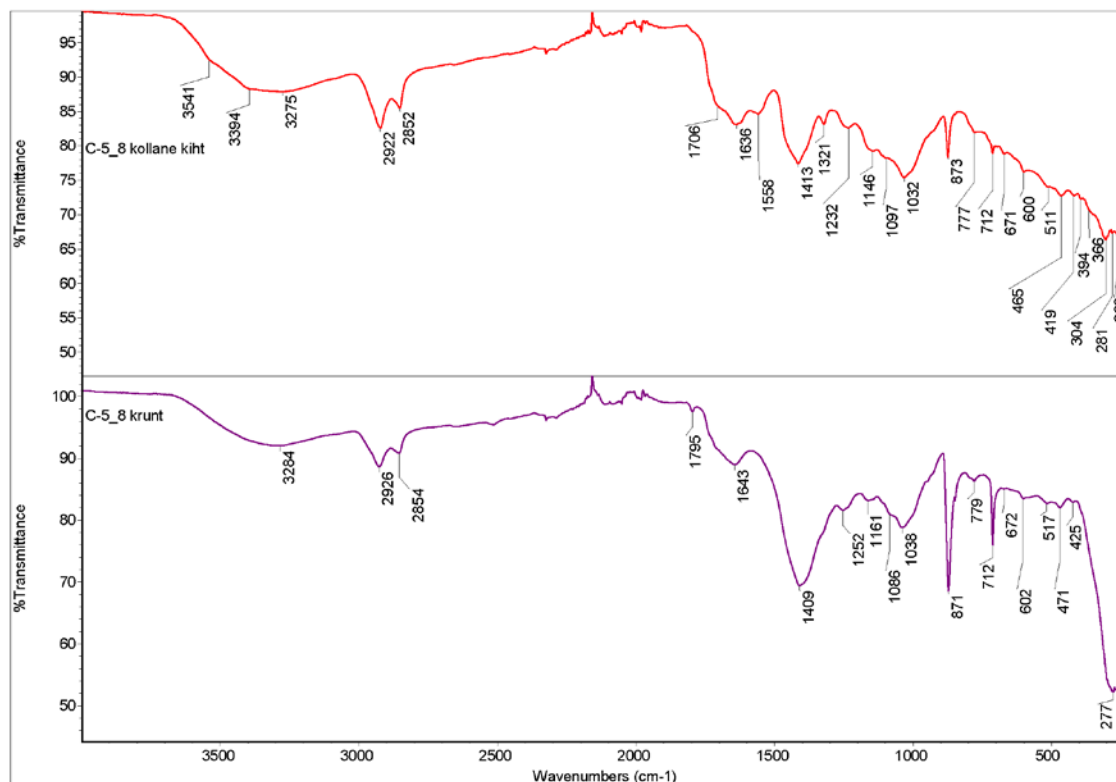
Joonis 20. Rüü ornamentidelt võetud proovi C-5_5 IR spekter



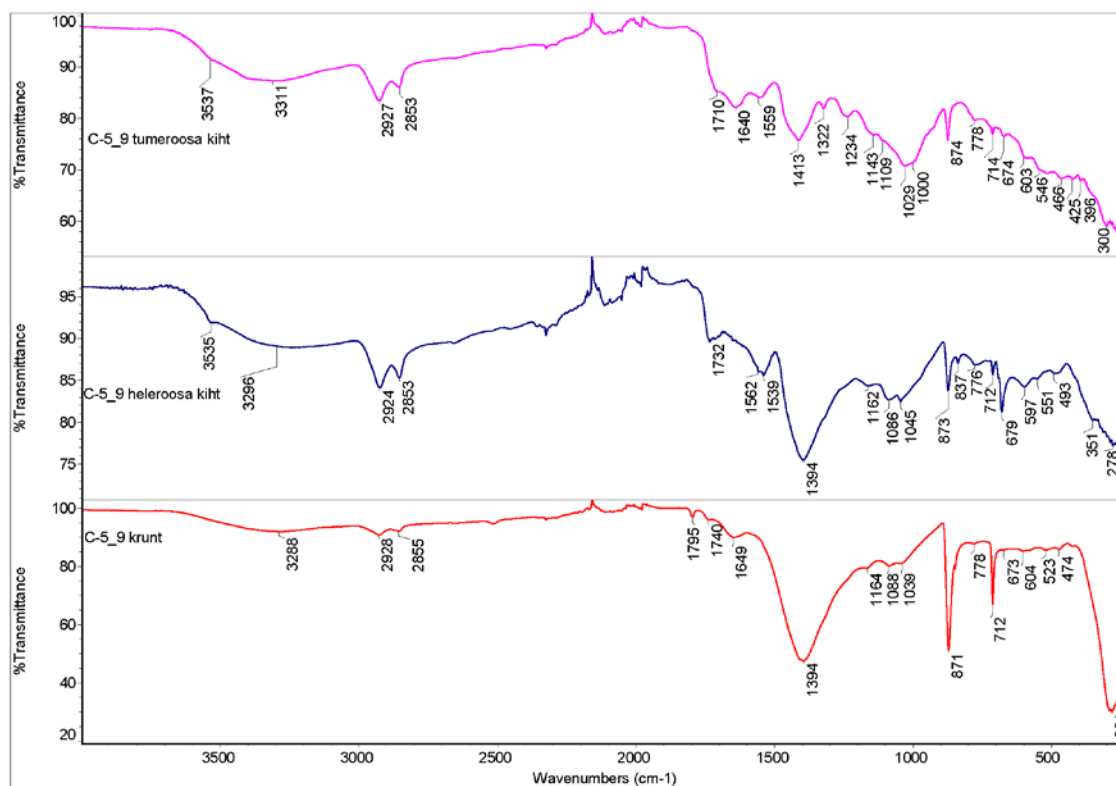
Joonis 21. Roheliselt mantli voodrilt võetud proovi C-5_6 IR spektrid



Joonis 22. Rüü ornamentidelt võetud proovi C-5_7 IR spektrid



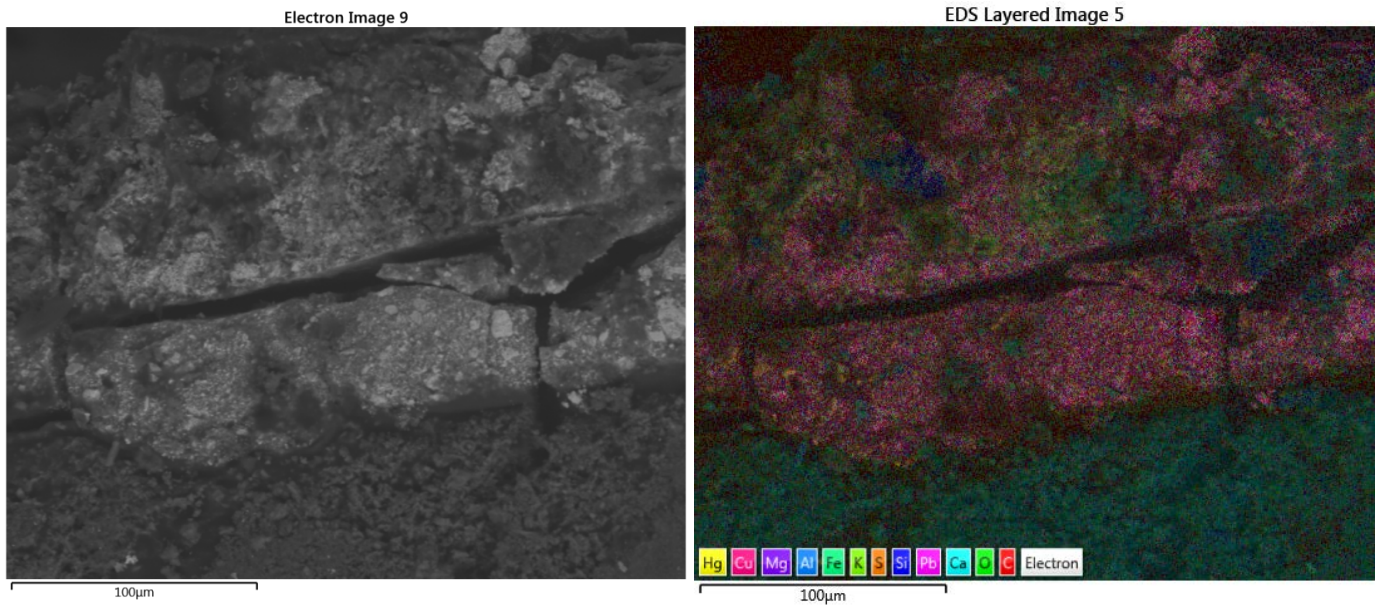
Joonis 23. Kuldselt mantlilt võetud proovi C-5_8 IR spektrid



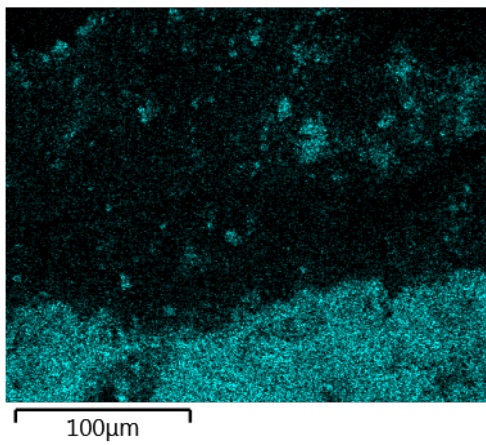
Joonis 24. Kaelalt võetud proovi C-5_9 IR spektrid

Lisa 19

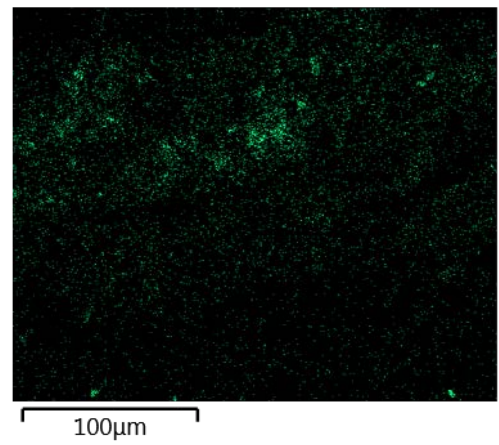
Põselt võetud proovi C-5_2 SEM-EDS kaardistus ja heleroosa kihi spekter



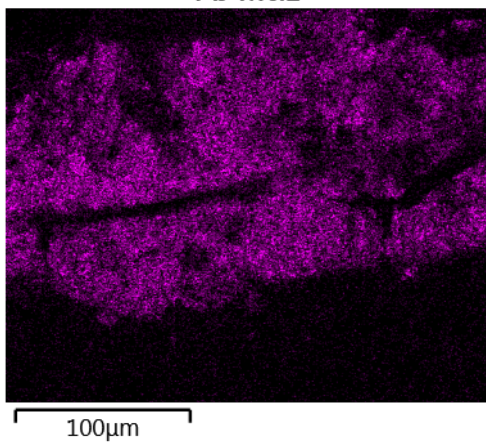
Ca K α 1



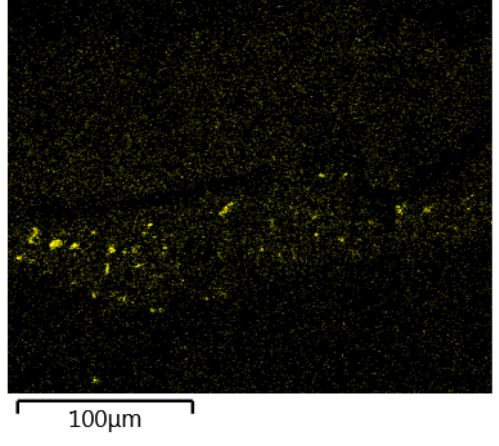
Fe K α 1

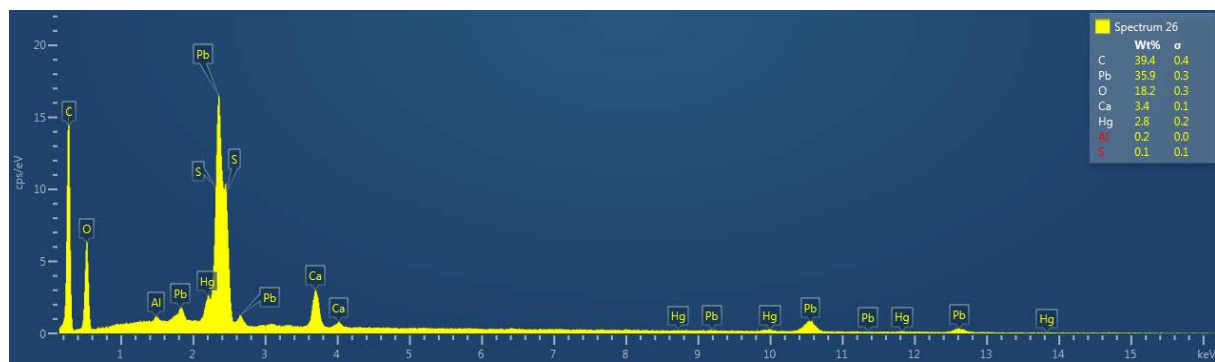


Pb M α 1



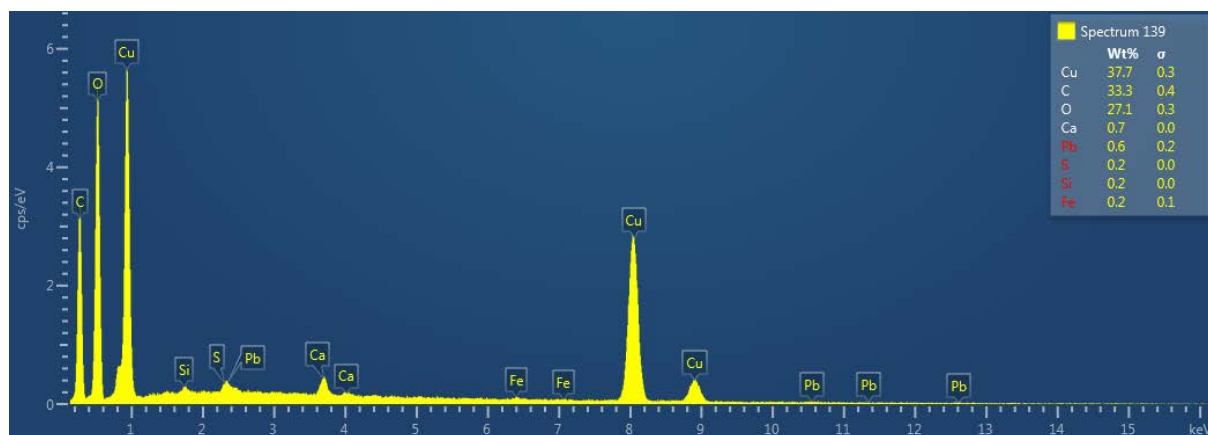
Hg M α 1



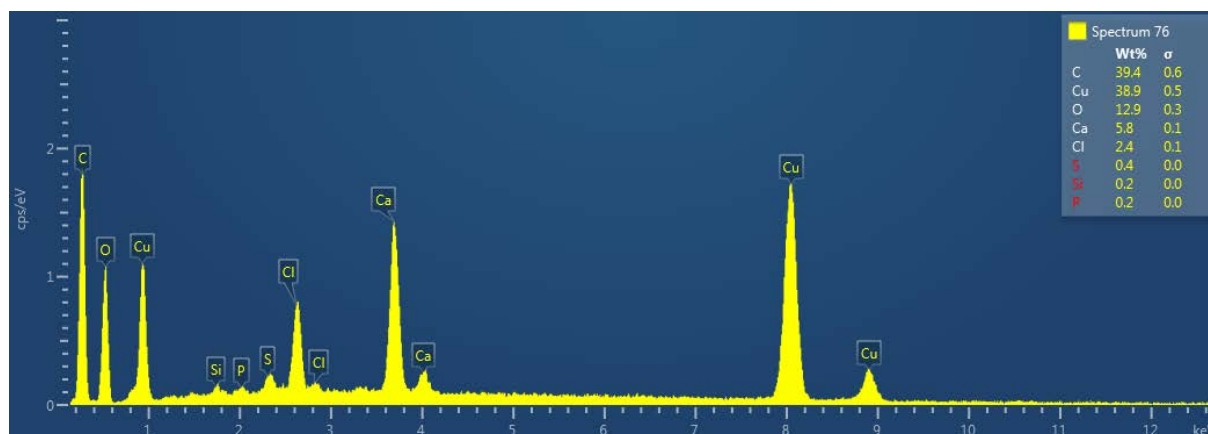


Joonis 25. Proovi C-5_2 heleroosa kihi SEM-EDS spekter.

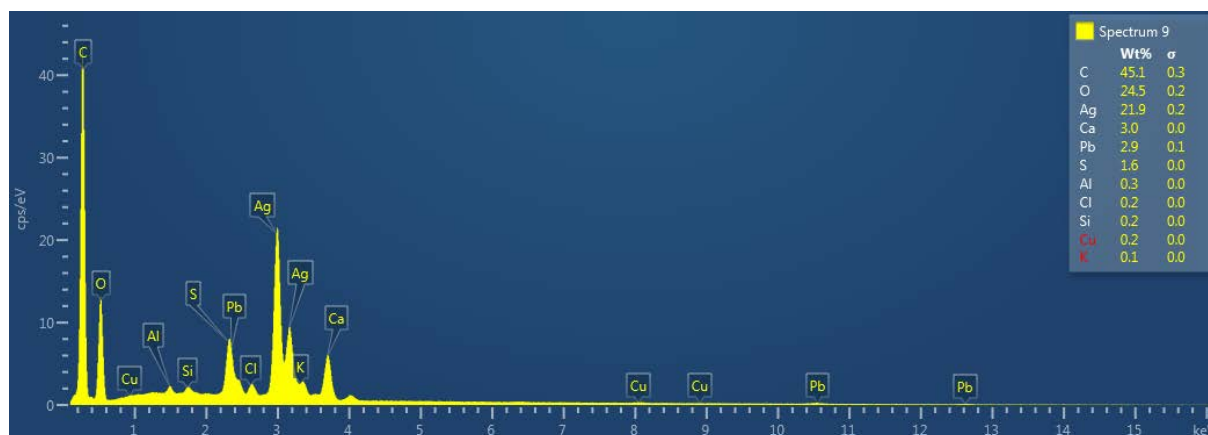
Skulptuuri C-5 SEM-EDS spektreid



Joonis 26. Peakattelt võetud proovi C-5_3 sinise kihi SEM-EDS spekter



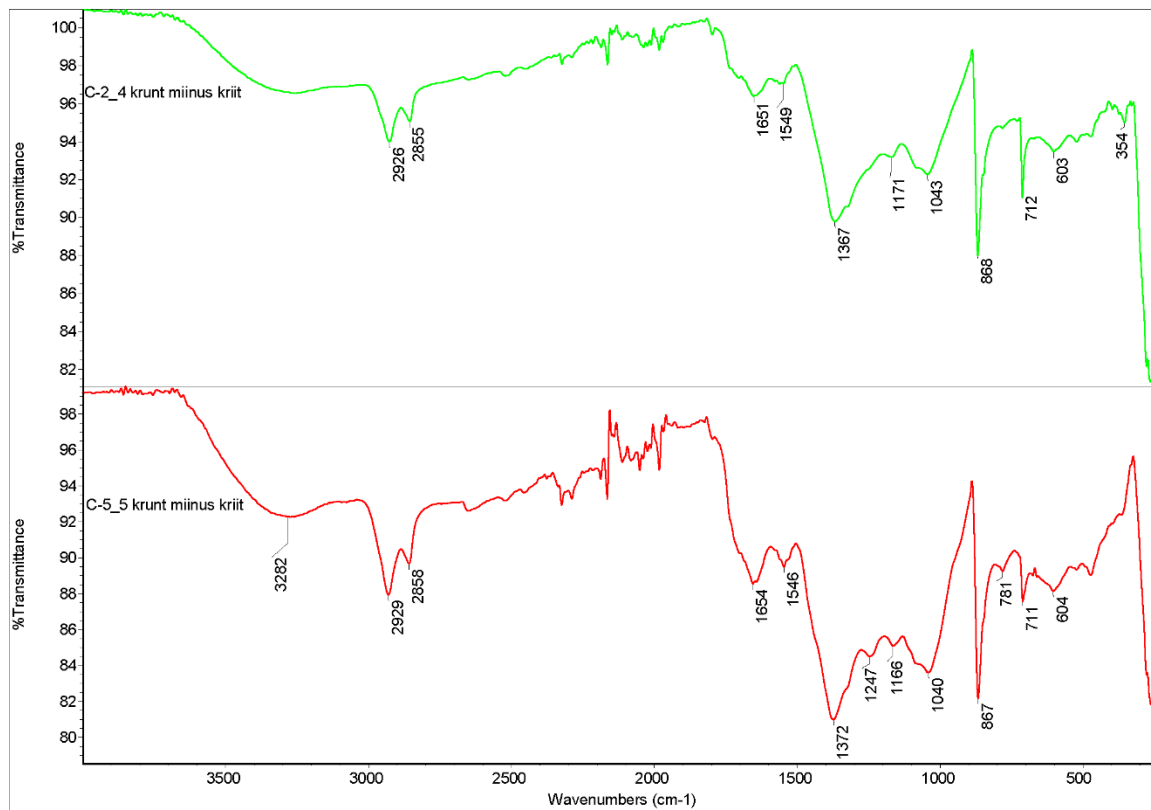
Joonis 27. Mantli voodrilt võetud proovi C-5_6 roheline kihi SEM-EDS spekter



Joonis 28. Rüü ornamentidelt võetud proovi C-5_7 hõbedase kihi SEM-EDS spekter

Lisa 21

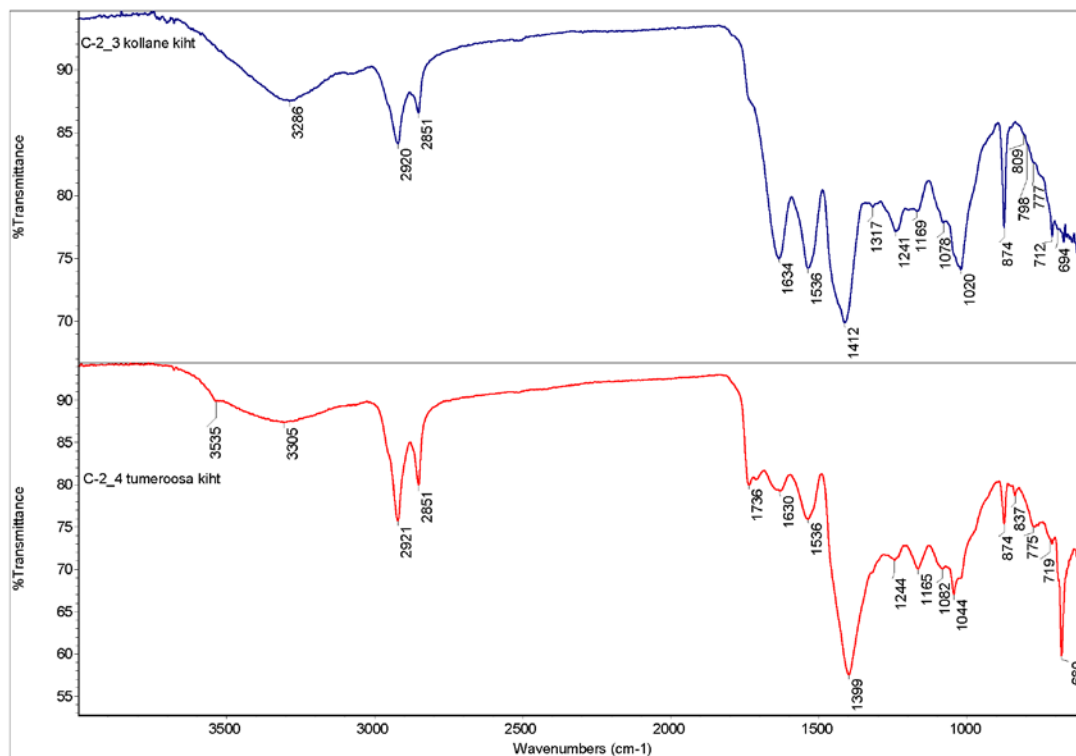
IR spektrite lahutamisel saadud spektrite näited



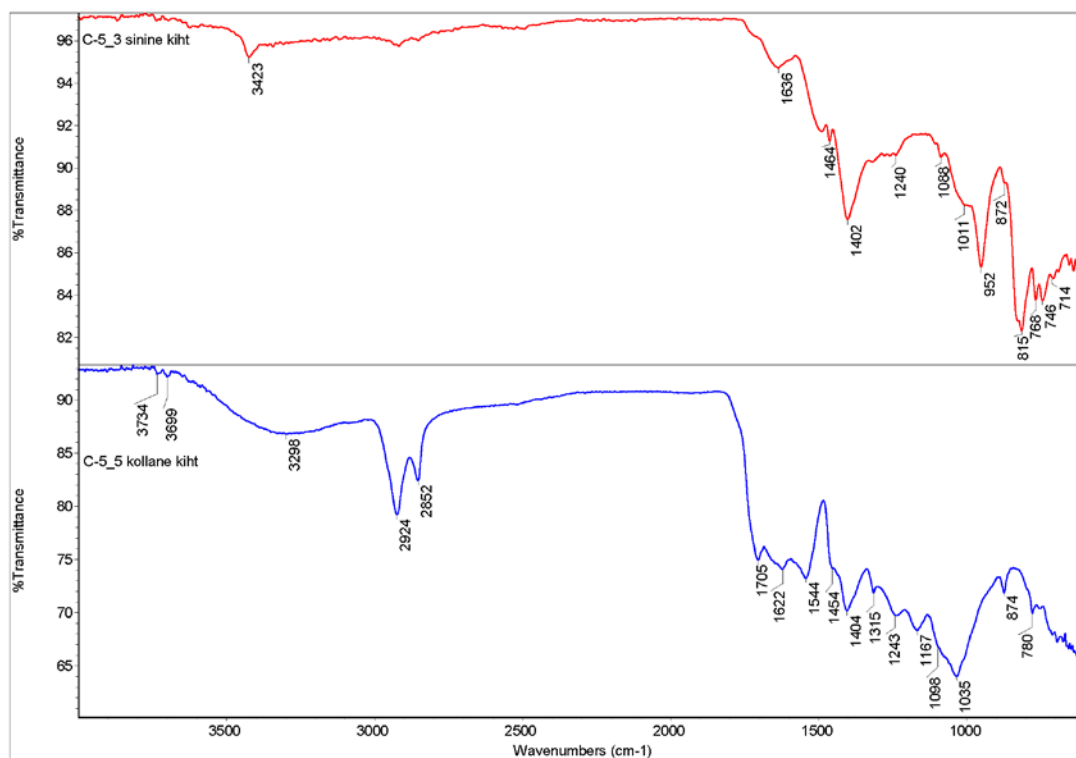
Joonis 29. Proovide C-2_4 (üleväl) ja C-5_5 (all) kruntide IR spektrid pärast kriidi referentsspektri lahutamist

Lisa 22

Mõned ATR-FT-IR mikroskoobiga mõõtmistel saadud spektrid



Joonis 30. Proovi C-2_3 kollase kihi (üleval) ja proovi C-2_4 tumeroosa kihi (all) IR spektrid



Joonis 31. Proovi C-5_3 sinise kihi (üleval) ja proovi C-5_5 kollase kihi (all) IR spektrid

Lisa 23

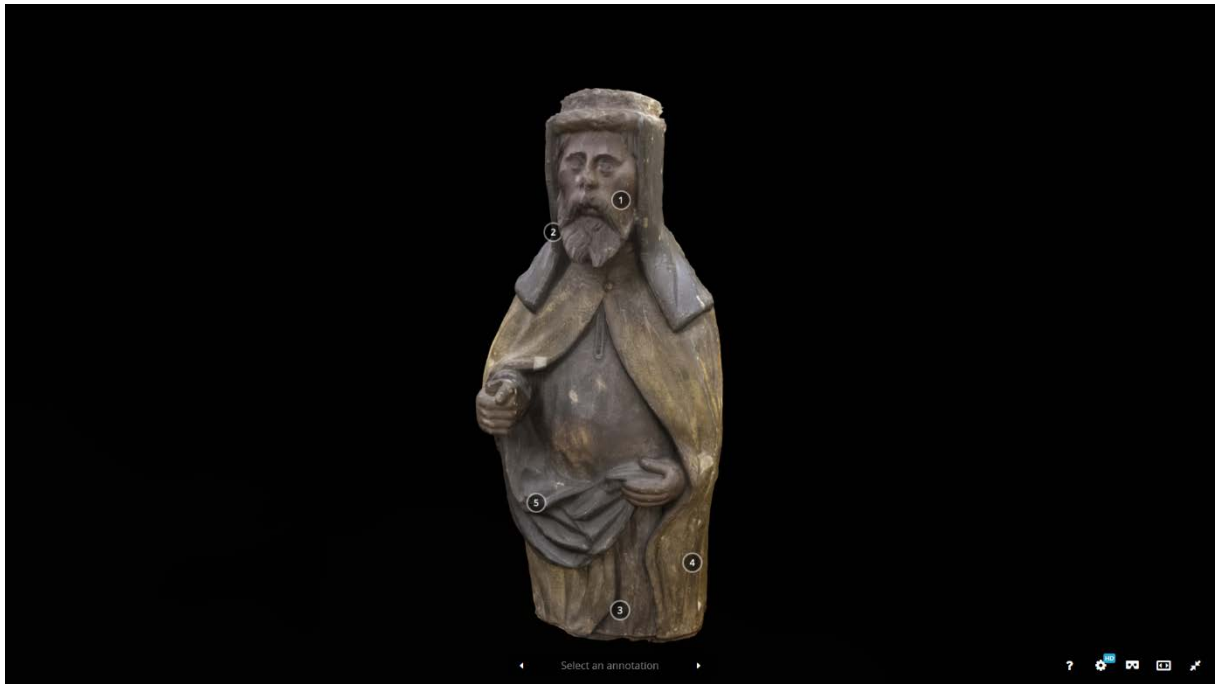
Pilte 3D mudelitest



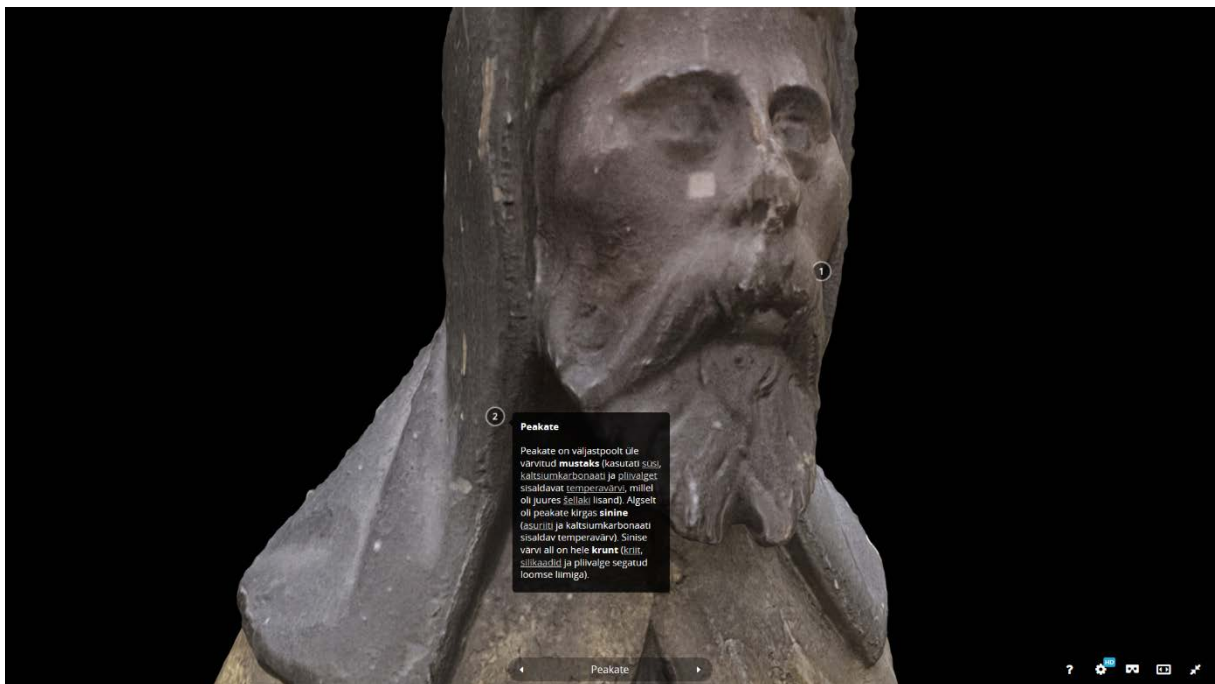
Joonis 32. Skulptuuri C-2 3D mudel



Joonis 33. Skulptuuri C-2 3D mudel koos käte annotatsiooniga



Joonis 34. Skulptuuri C-5 3D mudel



Joonis 35. Skulptuuri C-5 3D mudel koos peakatte annotatsiooniga

INFOLEHT

Rode altar lähivaates: kahe skulptuuri värviuuringud

Käesolevad töös viidi läbi Tallinna Niguliste kiriku peaaltari kahe skulptuuri (C-2 ja C-5) põhjalikud värviuuringud. Uuringutel kasutati mikroskoopilisi, ATR-FT-IR spektroskoopia, -spektromikroskoopia ja SEM-EDS meetodeid. Tulemusena tuvastati skulptuuride maaltehniline ülesehitus ja materjalikasutus erinevatel ajaperioodidel. Skulptuuride C-2 ja C-5 materjaliuuringute tulemused esitati spetsiaalselt valmistatud 3D mudelitel lühikeste annotatsioonidena.

Märksõnad: värviuuringud, ATR-FT-IR, SEM-EDS

Rode altarpiece in close-up: paint analysis of two sculptures

The main purpose of this thesis was to perform thorough paint analysis of two sculptures (C-2 and C-5) from the high altar in St. Nicholas' Church in Tallinn. The analysis was carried out with microscopic, ATR-FT-IR spectroscopic, -microspectroscopic and SEM-EDS methods.

As a result of the paint analysis, we now have very good understanding of the materials usage on the sculptures during their making and later restoration works in different periods. The results were added as short and easy annotations to specially made 3D models of the sculptures.

Keyword: paint analysis, ATR-FT-IR, SEM-EDS

CERCS: P300 Analüütiline keemia / Analytical chemistry

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Krete Saak

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

Rode altar lähivaates: kahe skulptuuri värviuuringud

mille juhendajad on Teadur Signe Vahur ja Prof Ivo Leito.

1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu alates **31.05.2017** kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **24.05.2017**